

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
CENTRO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

**CINÉTICA DE EFEITOS FOTOINDUZIDOS EM FILMES FINOS
CALCOGÊNICOS SOB IRRADIAÇÃO**

Paulo Roberto de Moura

Florianópolis – janeiro de 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS DA EDUCAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO
CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

**CINÉTICA DE EFEITOS FOTOINDUZIDOS EM FILMES FINOS
CALCOGÊNICOS SOB IRRADIAÇÃO**

Dissertação submetida ao Colegiado do
Programa de Pós-graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Catarina
Para obtenção do título de Mestre em
Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida (Orientador) – FSC/UFSC;
Prof. Dr. João Cardoso de Lima (Co-orientador) – FSC/UFSC;
Prof. Dr. Reinaldo Luiz Cavasso Filho – LNLS/CAMPINAS/SP;
Prof. Dr. Tarciso Antônio Grandi – FSC/UFSC.

Florianópolis – janeiro de 2006.
Paulo Roberto de Moura

CINÉTICA DE EFEITOS FOTOINDUZIDOS EM FILMES FINOS CALCOGÊNICOS SOB IRRADIAÇÃO

Dissertação submetida ao Colegiado do
Programa de Pós-graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Catarina
Para obtenção do título de Mestre em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida.
Florianópolis, janeiro de 2006.

DEDICATORIA

À Ândrea e a toda minha Família, em especial, à minha mãe Jurema, a meu pai Pedro e à minha avó Calista *in memorian*. Ao Sport Club Internacional.

AGRADECIMENTOS

Meus votos de gratidão à Secretaria de Educação de Santa Catarina e a todos que viabilizaram, direta ou indiretamente, a realização dessa dissertação de Mestrado, em especial, aos Profs. Danilo de Paiva Almeida e João Cardoso de Lima.

RESUMO

Apresentamos aqui os resultados de medidas das alterações fotoinduzidas ocorrendo em filmes finos calcogênicos da liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e da liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, investigadas sob vários regimes de irradiação. Ênfase é dada a descrição das técnicas experimentais, bem como ao aparato construído para as medidas apresentadas. A liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foram preparadas por moagem mecânica em um moinho de bolas, depositadas na forma de filmes finos em substrato de vidro e posteriormente expostas à luz síncrotron na faixa do visível e ultravioleta, a fontes radioativas como, partículas alfa, partículas beta, radiação gama e raios – X, e a radiação visível. A dependência da transmissão por um feixe de laser de diodo foi determinada como uma função do tempo de exposição à radiação utilizada.

ABSTRACT

Here, we present the results of measurements of photoinduced changes occurring in chalcogenide thin films of $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ and $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ alloy under various irradiation regimes. Emphasis is given to the description of the experimental technique, as well as the apparatus constructed for the present measurements. The $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ alloy and $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ alloy, were prepared by mechanic alloying in a balls mill, deposited as a thin film on a glass substrate and exposed to synchrotron photons in the visible and ultraviolet range and from radioactive sources to alpha particles, beta particles, gamma radiation and X – rays, as well as visible radiation. The dependence of the transmission of a diode laser beam have been determined as a function of the time exposition to the radiation used.

Sumário

Capítulo 1

| | |
|--------------------|---|
| 1. Introdução..... | 1 |
|--------------------|---|

Capítulo 2

| | |
|--|----|
| 2. Calcogênios amorfos..... | 7 |
| 2.1 Estrutura dos calcogênios..... | 8 |
| 2.2 Defeitos..... | 9 |
| 2.2.1 Regra 8 – N..... | 10 |
| 2.2.2 Energia de correlação efetiva (<i>negative-U defects</i>)..... | 10 |
| 2.3 Metaestabilidade estrutural fotoinduzida em vidros calcogenetos..... | 12 |
| 2.3.1 Exemplos de efeitos fotoinduzidos..... | 12 |

Capítulo 3

| | |
|--|----|
| 3. Experimental..... | 15 |
| 3.1 Moagem mecânica..... | 15 |
| 3.1.1 Síntese das ligas..... | 16 |
| 3.2 Caracterização das ligas..... | 17 |
| 3.2.1 DRX..... | 17 |
| 3.2.2 DSC..... | 18 |
| 3.2.3 Espectroscopia de absorção fotoacústica..... | 18 |
| 3.3 Preparação dos filmes finos..... | 19 |
| 3.3.1 Limpeza das lâminas..... | 20 |
| 3.3.2 Deposição dos filmes finos..... | 20 |

| | |
|--|----|
| 3.4 Irradiação dos filmes finos..... | 22 |
| 3.4.1 Luz síncrotron..... | 22 |
| 3.4.1.1 Linha de Luz TGM: Espectroscopia de Ultravioleta de vácuo... | 23 |
| 3.4.2 EDS..... | 24 |
| 3.4.3 Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR..... | 25 |
| 3.4.4 Fontes de irradiação..... | 26 |
| 3.4.4.1 Fotodiodos..... | 27 |
| 3.4.4.2 MTR..... | 27 |
| 3.4.4.3 Circuito eletrônico do MTR..... | 28 |
| 3.4.4.4 Circuito eletrônico de controle de temperatura..... | 29 |

Capítulo 4

| | |
|--|----|
| 4. Resultados e discussões..... | 32 |
| 4.1 Caracterização das ligas..... | 32 |
| 4.1.1 DRX..... | 32 |
| 4.1.2 DSC..... | 34 |
| 4.1.3 Espectroscopia de absorção fotoacústica..... | 36 |
| 4.2 Irradiação dos filmes finos..... | 38 |
| 4.2.1 Luz síncrotron..... | 38 |
| 4.2.1.1 EDS..... | 40 |
| 4.2.1.2 Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR..... | 41 |
| 4.2.2 Fontes de irradiação..... | 45 |
| 4.2.2.1 Curva característica I x V..... | 45 |
| 4.2.2.2 Monitoramento de I_0 | 46 |
| 4.2.2.3 Lâmina de vidro..... | 48 |
| 4.2.2.4 Laser de diodo..... | 48 |
| 4.2.2.5 Fonte de partícula α | 50 |
| 4.2.2.6 Fonte de partícula β | 51 |
| 4.2.2.7 Fonte de radiação γ | 53 |
| 4.2.2.8 Fonte de raios – X..... | 54 |

| | |
|------------------------------------|----|
| 4.2.2.9 Fonte de radiação VIS..... | 56 |
|------------------------------------|----|

Capítulo 5

| | |
|--------------------|----|
| 5. Conclusões..... | 59 |
|--------------------|----|

Anexo

| | |
|---|----|
| Anexo A: Cinética de efeitos fotoinduzidos..... | 62 |
| A.1 Modelos para fotoescurecimento em calcogenetos..... | 62 |
| A.1.1 Modelos envolvendo quebra/formação de ligação..... | 62 |
| A.1.2 Modelos envolvendo distorção estrutural mas não quebra de ligação.. | 64 |
| A.1.3 Modelos para anisotropia fotoinduzida..... | 64 |
| A.1.3.1 Modelos do tipo 1..... | 65 |
| A.1.3.2 Modelos do tipo 2..... | 65 |
| A.1.4 Outros modelos..... | 65 |

Referências

| | |
|---------------------------------|----|
| Referências bibliográficas..... | 66 |
|---------------------------------|----|

Capítulo 1

1 Introdução

Enquanto filmes não sólidos e fenômenos associados a cores de interferência foram estudados nos últimos três séculos, filmes finos sólidos foram primeiro obtidos provavelmente por eletrólise em 1838. Na literatura, entretanto, Bunsen e Grove obtiveram filmes metálicos em 1852 por meio de reação química e por *glow-discharge sputtering*, respectivamente [Chopra, 1969]. Os primeiros filmes finos evaporados foram provavelmente os depósitos que Faraday [Faraday, 1857] obteve em 1857, quando ele explodiu um fio metálico (*current-carrying*) por uma alta densidade de corrente, em uma atmosfera inerte. A possibilidade de depositar filmes finos metálicos em vácuo por aquecimento Joule de fios de platina foi descoberto em 1887 por Nahrwold [Nahrwold, 1887] e um ano mais tarde, adaptado por Kundt [Kundt, 1888] com o propósito de medição do índice de refração de filmes metálicos. Nas décadas seguintes, filmes finos evaporados permaneceram no domínio de interesse acadêmico, até o desenvolvimento de equipamentos a vácuo ter alcançado um progresso suficientemente grande para permitir aplicações em grande escala e assim ter o controle das propriedades dos filmes. No século dezenove, experimentações futuras foram estimuladas pelo interesse em fenômenos ópticos associados com camadas finas de materiais e pela investigação da cinética de difusão de gases. As propriedades ópticas de filmes metálicos, e a curiosidade científica sobre o comportamento de sólidos bidimensionais tem sido responsável pelo interesse crescente no estudo da ciência e tecnologia de filmes finos.

A tecnologia e a compreensão de filmes com espessura menor ou da ordem de um micron tem tido um avanço significativo nas últimas décadas, principalmente devido à demanda industrial para a utilização de filmes finos em aparelhos microeletrônicos, para suprir a necessidade urgente da era *Sputnik*. Este progresso trouxe maturidade e muita confiança científica no uso de filmes finos para a pesquisa básica e aplicada, além de uma maior contribuição a uma variedade de novas e futuras tecnologias. Durante os últimos sessenta anos, filmes evaporados têm

encontrado uso industrial para um número crescente de propósitos. Exemplos são: revestimento anti-refletores, espelhos de superfície frontal, filtros de interferência, óculos de sol, revestimentos decorativos em plásticos e tecidos e manufatura de tubos de raios catódicos. Mais recentemente, a partir de 1965, a eletrônica de semicondutor fez uso do método de filmes finos, revelando dois méritos maior: a fabricação em massa pela técnica de impressão e a miniaturização por integração (em 1966 era de 50 elementos/mm², em 1974 foi para 500 elementos/mm² e a partir de 1988 passou para 5000 elementos/mm²), em circuitos eletrônicos [Wagendristel e Wang, 1994].

Nessa dissertação focaremos nossa atenção para uma classe de materiais conhecida como vidros calcogenetos, na forma de filme fino semicondutor. Foi no laboratório de B. T. Kolomieta em 1959 aonde as primeiras pesquisas de vidros calcogenetos foram desenvolvidas, especialmente pesquisas sobre fenômenos ópticos, elétricos e fotoelétricos, sendo ele um dos autores da descoberta das propriedades eletrônicas de vidros calcogênicos semicondutores, desenvolvendo uma investigação complexa das propriedades estruturais e físicas de um grande grupo destes materiais, realçando a importância desta classe de materiais para o entendimento da física de sólidos não cristalinos [Andriesh, 1998].

Vidros calcogênicos semicondutores exibem uma ampla variedade de fenômenos fotoinduzidos quando expostos a luz visível (VIS), radiação ultravioleta (UV) ou a um feixe de íons, permitindo a sua utilização nas áreas de holografia, de óptica difrativa e de meios de alta densidade para armazenamento de informações ou de imagens ópticas. O uso de filmes finos calcogênicos em dispositivos tecnológicos tem permitido alcançar resolução da ordem de vários nanômetros devido a sua estrutura amorfa e da possibilidade de alterar a superfície dos mesmos expondo-os as radiações citadas acima. A interação da radiação com os filmes calcogênicos podem causar um branqueamento da superfície do filme, conhecido na literatura como fotobranqueamento (*photobleaching*) ou o seu escurecimento também conhecido como fotoescurecimento (*photodarkening*). No fotobranqueamento é observado um desvio da borda do *gap* óptico para comprimento de ondas menores resultando em um aumento na energia do *gap* óptico, o qual é conhecido na literatura como *blue shift*. No caso do fotoescurecimento, o desvio da borda do *gap* óptico ocorre para comprimentos de ondas maiores causando uma redução na energia do *gap* óptico, o

qual é conhecido na literatura como *red shift*. Do ponto de vista fundamental, estes fenômenos tem sido explicados através de uma mudança nas configurações de defeitos locais. Porém, o entendimento dos mecanismos físicos que regem esses fenômenos ainda permanece como uma questão em aberto. Essas alterações podem ser revertidas combinando tratamentos térmicos em temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea de cada liga e exposição do filme fino a um feixe de radiação apropriada [Hayashi *et al*, 1996].

O grande interesse nesses materiais é devido a sua tecnologia de obtenção simples na forma de volume (*bulk*) e de filme fino, durabilidade química e radioativa, sua transparência e fotosensitividade na região espectral no infravermelho (IR) e VIS, bem como a possibilidade de uma ampla variação das propriedades com a composição.

Uma das principais características de vidros calcogenetos são as mudanças fotoinduzidas de sua estrutura. Esses materiais exibem uma ampla variedade de processos fotoestimulados, tal como mudanças estruturais reversíveis e irreversíveis, fadiga a luminescência, fenômenos de laser *annealing*, etc., abilitando-os para serem usados para a gravação óptica de informações (com alta densidade de gravação e alta resolução), ou para criar imagens holográficas. Se hoje um *compact disc* (CD) pode armazenar cerca de 240 milhões de *bytes*, o equivalente, por exemplo, a 300 mil páginas de texto escrito em espaço duplo, a perspectiva para os próximos anos é aumentar essa capacidade para 10 bilhões de *bytes*, 41 vezes maior que a atual, ou ainda 12,3 milhões de páginas. Além de dominar o mercado de gravação de música, o CD é também o meio padrão para aparelhos multimeios, que combinam texto, imagens e som. Assim, aumentar a quantidade de memória sem ampliar o tamanho do disco são duas linhas estratégicas de pesquisa nessa área de sistemas optoeletrônicos de armazenamento digital de informações.

Em 1999, o grupo de Materiais Fotônicos do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (IQ-Unesp), em Araraquara, sob a coordenação dos professores Younes Messaddeq e Sidney Jose Lima Ribeiro, contando com a colaboração do Instituto de Física da USP, do Campus de São Carlos, estudaram fenômenos fotoinduzidos por laser em calcogenetos, desenvolveram novos materiais e fizeram importantes descobertas sobre os

mecanismos de gravação e regravação. Os calcogenetos garantem ao produto três pontos-chave para o desenvolvimento da tecnologia de produção do *digital video disc* (DVD): estabilidade, reversibilidade (a capacidade de gravação e regravação no mesmo disco) e sensibilidade para o armazenamento de dados. Atualmente, o princípio de mudança de fase reversível é atribuído à indução fototérmica, a partir de variações de temperatura do laser que mudam o estado dos calcogenetos de cristalino para amorfo e vice-versa. Na fase amorfa, o material grava os dados; na cristalina, reproduz. Trabalhando com esse material, eles também descobriram outros mecanismos que explicaram as mudanças estruturais verificadas nos calcogenetos, quando expostos à irradiação, especialmente em composições à base de Ga, Ge, As_2S_3 e Sb. Um dos fenômenos observados é o da fotoexpansão, sem nenhuma alteração térmica, apenas com a luz do laser. Essa técnica possibilitou a aplicação de calcogenetos na fabricação de microlentes para as áreas de segurança, em microcâmeras; na medicina, em cirurgias invasivas; e na militar, em sistemas para teleguiar mísseis.

Os pesquisadores da Unesp acreditam que o melhor aproveitamento dos calcogenetos se dará com o uso do fenômeno de fotoexpansão. Usando um laser com potência e tempo de exposição adequada, eles verificaram que a amostra vítrea irradiada com luz UV gerou uma expansão na superfície do material da ordem de 25%. Esse índice, que aumenta o espectro de atuação, tornando o raio da lente maior, possibilita armazenar mais informações, de forma superior à observada em outros tipos de vidros calcogenetos recebendo outras intensidades de luz, que mostraram variações de expansão máxima de 0,7%. Os calcogenetos desenvolvidos pelo grupo, compostos à base de Ga e Ge, apresentam alta eficiência de difração devido a um maior número de ranhuras por milímetro, uma vantagem para a tecnologia do DVD, proporcionando mais canais para armazenar dados. Entretanto, a fotoexpansão apresenta desvantagens para a estabilidade do material, e por isso o grupo vem procurando materiais alternativos, baseados na mesma matriz, e qual a melhor composição de matérias primas para atingir as respostas desejadas [Revista Pesquisa Fapesp, 2003]. Estudos estão sendo feitos em materiais ainda pouco explorados, como vidros à base de Sb e WO. Os grupos internacionais (japoneses e norte americanos, sobretudo) trabalham com Te, Ga, Ge e S.

A importância dos experimentos realizados em Araraquara está num projeto piloto apresentado em 2003 por pesquisadores da *Matsushita Eletrical Industrial*, desenvolvido no Japão, que demonstrou o uso do DVD em câmeras digitais para gravação, de forma similar a uma fita de vídeo. A matéria-prima usada nesse DVD foi à base de calcogenetos compostos por Ge e Sb. Atualmente, existe uma corrida tecnológica mundial para o desenvolvimento desses materiais. Além da caracterização dos lasers que fazem a leitura dos sinais elétricos, os cientistas pesquisam novos métodos e materiais, para tornar os produtos mais eficientes e baratos. Assim, filmes finos preparados a partir de vidros calcogenetos são promissores para substituir, com vantagens, os polímeros usados atualmente na fabricação de CDs e DVDs.

Nesta dissertação, em uma primeira etapa, ligas calcogênicas amorfas de $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foram preparadas pela técnica de moagem mecânica (*mechanical alloying*) e, em seguida, essas ligas foram usadas para produzir filmes finos amorfos de mesma composição usando a técnica de evaporação.

Em uma segunda etapa, os filmes finos produzidos foram irradiados com feixe de radiação UV e VIS na linha de luz TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) existente no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, para promover os efeitos de fotobranqueamento ou fotoescurecimento.

Em uma terceira etapa, com o objetivo de compreender os mecanismos físicos responsáveis pelos fenômenos de fotobranqueamento ou fotoescurecimento, foi projetado um novo arranjo experimental, que será descrito no capítulo 3.

As propriedades estruturais (composição e morfologia) e térmicas (temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, energia de ativação para promover a cristalização e difusividade térmica) das ligas, na forma de pós, foram analisadas usando a técnica de Difração de raios-X (DRX), Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) e Espectroscopia de absorção fotoacústica, respectivamente. As propriedades estruturais e ópticas (energia do *gap* óptico) das ligas, na forma de filmes finos, foram analisadas usando a técnica de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR, respectivamente. Visando comparar as mudanças causadas

pela irradiação nos filmes finos, suas propriedades estruturais e ópticas foram novamente investigadas pelas técnicas já mencionadas acima.

A compreensão desses mecanismos é de fundamental importância para o desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos.

Para a apresentação deste trabalho foi seguido o seguinte plano:

No capítulo 2, apresentaremos uma revisão bibliográfica sobre calcogênios amorfos, descrevendo a sua estrutura, os defeitos estruturais e as mudanças fotoinduzidas.

No capítulo 3, descrevemos os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

No capítulo 4, apresentaremos nossos resultados experimentais obtidos a partir das diferentes técnicas utilizadas, bem como a discussão dos resultados obtidos.

No capítulo 5, apresentaremos as principais conclusões obtidas deste trabalho e sugestões de possíveis caminhos para a continuidade da pesquisa.

No apêndice A, apresentaremos os aspectos teóricos relevantes para a compreensão da cinética de efeitos fotoinduzidos.

Capítulo 2

2 Calcogênios amorfos

Um dos problemas chave na física da matéria condensada é o entendimento de como a desordem afeta as propriedades dos materiais. Materiais desordenados freqüentemente mostram novas propriedades quando comparadas a sua contraparte cristalina. Muitas destas propriedades possuem amplas aplicações tecnológicas, tal como janela de vidro, célula solar e tela de computador portátil. Exemplos de sólidos desordenados incluem vidros, polímeros, metais amorfos, ligas metálicas, semicondutores amorfos, materiais porosos, materiais fractais e agregados macroscópicos (ver tabela 2.1). Materiais desordenados ou amorfos são desejáveis para muitas aplicações, devido a seu baixo custo de manufatura. Seu estudo é de grande importância tanto do ponto de vista acadêmico, como tecnológico. É também muito desafiador, devido às técnicas experimentais e formalismos teóricos desenvolvidos para cristais serem inaplicáveis ou requererem modificações em relação a sua contraparte.

Vidro, o material amorfo mais comum, é freqüentemente sintetizado pela fusão de um cristal e resfriamento rápido, tornado-se um líquido superesfriado que resfria para um estado vítreo desordenado ao invés de um estado cristalino. Outro método de preparação de materiais amorfos é por deposição de vapor sob um substrato, criando um filme fino amorfo em vez de um volume. A passagem do vidro fundido resfriado é conhecida como transição vítrea, quando ele passa do estado vítreo para um estado maleável (viscoelástico). Deve-se observar que a natureza da transição vítrea é considerada ainda como sendo um dos grandes mistérios da física da matéria condensada [Anderson, 1995].

Calcogênios amorfos são uma das classes mais importantes de semicondutores amorfos covalentes, visto que eles mostram uma ampla variedade de comportamentos opto-eletrônicos interessantes. A palavra vem do grego cujo significado é formadores de Cu. Os minérios dos quais o Cu é extraído são compostos formados geralmente pelo Cu e O ou S, Se, Te, Po, elementos

pertencentes ao grupo VI da tabela periódica, usualmente em combinações com Sb, As, P (*pnictogens*) e freqüentemente com Ge, Si ou B, por exemplo. Todos os elementos desse grupo apresentam configuração eletrônica terminada em s^2p^4 . O O difere dos demais elementos do grupo por ser muito eletronegativo e, portanto, o mais iônico em seus compostos. Entre as várias aplicações de materiais calcogênios amorfos em dispositivos ópticos estão a fotocopiadora, a tecnologia de *CD-RW* de mudança de fase e a fibra óptica no IR.

2.1 Estrutura dos calcogênios

Vamos considerar a estrutura do Se como exemplo. Existem duas formas cristalinas, uma consistindo de cadeias e a outra de anéis. Nós podemos razoavelmente esperar que o estado amorfo seja uma mistura destas diferentes características estruturais. Entretanto, a estrutura do Se amorfo ainda é uma controvérsia [Hohl e Jones, 1991], visto que a análise estrutural de sólidos amorfos apresenta varias dificuldades. Calcogênios de arsênico tal como As_2S_3 e As_2Se_3 são cristais estendidos em camadas, e uma extensão em camadas (local) é esperada como presente no estado amorfo, mas este ponto de vista não é geral. Também tem sido relatada a presença de unidades moleculares isoladas em vidros [Treacy *et al.*, 1980]. Vidros multicomponentes, tal como $GeTeSb$, possuem estruturas até mais complicadas.

O pré-pico (*First Sharp Diffraction Peak*) é observado no fator de estrutura de vidros calcogenetos, e também está presente no estado líquido. Além da ordem de curto alcance dada pelo pico principal, existe uma ordem de extensão espacial intermediária dada pelo pré-pico, a qual é típica de sistemas precursores de vidro. O pré-pico é uma assinatura da ordem de médio alcance. A grande flexibilidade de átomos calcogênicos dá origem a um aumento na complexidade estrutural em vidros calcogenetos, comparada com materiais amorfos tetraedros.

2.2 Defeitos

Muitas das propriedades de materiais amorfos podem ser atribuídas a defeitos estruturais. Materiais amorfos são, por sua natureza, defeituosos, mas é útil generalizar o conceito de defeitos cristalinos. Coordenação, o número de ligações que um átomo faz com seus vizinhos, que pode variar daquele em cristais, dando origem a defeitos de coordenação naqueles átomos. Além disso, em componentes binários, pode haver ligações homopolar em vez de heteropolar, até para composições estequiométricas [Treacy *et al.*, 1980; Shpotyuk, 2003].

Semicondutores amorfos podem ser classificados como sendo também tetraedral, por exemplo, a-Si e a-Ge, ou calcogênico, devido as suas diferentes redes estruturais. Em semicondutores ligados tetraedricamente, o defeito mais comum é simplesmente uma ligação pendente, que é um elétron de valência não ligado que não tem parceiro de ligação. Calcogênios apresentam um desafio, devido às medidas de ressonância de spin eletrônico (RSE) no escuro terem revelado que eles não têm ligações pendentes, apesar disso, a fotoluminescência e a RSE induzida por luz revelaram que ali há uma alta densidade de estados de defeitos localizados no *gap*. Evidências da existência de estados de defeitos localizados é que o nível de Fermi também está fixado, o que significa que ele não se desloca com respeito à dopagem.

Vários possíveis modelos de defeitos têm sido considerados, e o candidato mais popular é o *valence alternation pair* (VAP) ou *intimate*-VAP (IVAP). O VAP é um defeito formado por um par de átomos sob-coordenado e sobre-coordenado, e é chamado de IVAP quando esses pares de átomos estão ao mesmo tempo intimamente ligados. VAP's e IVAP's podem ser defeitos carregados. Acredita-se que as excitações e interações de VAP's e IVAP's são uma possível explicação para os efeitos fotoinduzidos [Kastner *et al.*, 1976].

Outros modelos de defeitos envolvem defeitos *quasimolecular* [Dembovsky, 2000], modelos de interações de pares isolados (*lone-pair*) [Watanabe *et al.*, 1988] e modelo *soft-configuration* [Klinger e Taraskin, 1995].

2.2.1 Regra 8 – N

Existe uma relação simples entre o número de coordenação (z) de um átomo e o número de seus elétrons de valência (N) [Mott, 1969]:

$$z = 8 - N, \quad (2.1)$$

onde $N \geq 4$, sendo que cada átomo da rede amorfa liga-se de acordo com a sua coordenação natural, determinada exclusivamente por parâmetros químicos.

Um exemplo pode ser o Ge com 4 elétrons de valência, e o Se com 6 elétrons de valência, tendo 4 e 2 ligações, respectivamente. Análogo ao cristal periódico infinito ideal, nós podemos definir um vidro covalente ideal como aquele em que nós esperamos que a regra 8 – N seja aplicável. Na realidade, para um vidro defeituoso, a regra não é muito confiável, como ele pode conter defeitos de coordenação, por exemplo, átomos de Ge com 2, 3 ou 5 ligações em vez de 4. Além disso, um vidro real pode conter uma grande fração de ligações homopolares (GeGe). Tais defeitos são também prováveis centros de elétrons localizados e também possíveis sítios para mudanças estruturais fotoinduzidas. O vidro ideal é muito mais uma idealização. Um vidro de GeSe real é provavelmente contido de vazios e fragmentos moleculares ou agrupamentos de GeSe.

2.2.2 Energia de correlação efetiva negativa (*negative-U defects*)

Ligações pendentes dão origem a um sinal RSE intenso em materiais amorfos tetraédricos tal como a-Si. Mas em calcogênios, o sinal RSE está ausente, mas é sabido de experimentos de fotoluminescência que ali há uma alta densidade de estados de defeitos localizados no *gap* [Street, 1976]. Para explicar a ausência anômala do sinal RSE em calcogênios, Anderson [Anderson, 1975] postulou que o casamento de elétrons é energeticamente favorável. Colocando dois elétrons em um sítio, formando um defeito diamagnético, as custas da energia de correlação no sítio

de Hubbard, é feita energeticamente favorável por acoplamento intenso de elétron-fonon e correspondendo a um rearranjo estrutural.

Defeitos criados de tal forma são chamados *negative-U defects*, onde U é a intensidade das interações elétron-elétron que aparece no Hamiltoniano do modelo de Hubbard de sistemas intensamente correlacionados [Mahan, 2000], que é normalmente positivo e repulsivo.

Baseado neste conceito de estados *negative-U*, varias idéias para configurações de defeitos calcogênicos tem sido levada adiante, tal como pares de ligações pendentes opositamente carregados [Street e Mott, 1975]. A importância do par isolado de elétrons de átomo calcogênico na condição de elétrons de ligação adicional foi primeiro proposto por Kastner *et al.* [Kastner *et al.*, 1976]. Eles analisaram as possíveis configurações de ligações para um átomo calcogênico resultante de pares isolados de elétrons e elétrons ligados ocupando mutuamente os orbitais. Defeitos triplamente coordenados tornaram-se possíveis quando pares isolados de elétrons ocupam orbitais ligados ou antiligados. Sítios de defeito mono coordenado (ligações pendentes) podem ocorrer quando elétrons ligados ocupam orbitais de pares isolados. Versões carregadas destes defeitos são também possíveis. Uma ligação pendente neutra C_1^0 é maior em energia do que um defeito triplo C_3^0 . Considerando a energia de configuração da ligação, pode se mostrar que a reação carga desproporcionalização abaixo é energeticamente favorável [Kastner *et al.*, 1976]:



A equação acima representa uma inversão (*flip*) na ligação. A carga é mostrada no sobrescrito e o número de coordenação no subscrito.

Este modelo é baseado em uma descrição do orbital molecular simples. Cálculos mais realísticos indicam um comportamento *negative-U* em calcogênios binários [Vanderbilt e Joannopoulos, 1981].

Evidências do envolvimento de interações de pares isolados é que o fotoescurecimento desaparece em calcogênios dopados com Cu, enquanto o átomo

calcogênico se torna tetraedricamente coordenado, portanto não há nenhum par isolado [Liu e Taylor, 1987].

2.3 Metaestabilidade estrutural fotoinduzida em vidros calcogenetos

Aqui será dada uma breve revisão dos principais efeitos (ver tabela 2.2) que tem sido observado experimentalmente e a causa das mudanças estruturais.

2.3.1 Exemplos de efeitos fotoinduzidos

- **Fluidez fotoinduzida:** Iluminação por luz *sub-gap* sobre um vidro leva a uma mudança na viscosidade de várias ordens de magnitude. Isto tem sido demonstrado como sendo um efeito fotoinduzido e não térmico, visto que o efeito é até maior com baixas temperaturas para a-Se [Poborchii *et al.*, 1999].
- **Fotoexpansão:** Provoca o aumento do volume do material induzida por luz, sem nenhuma alteração térmica. A tensão volumétrica sob iluminação é 0,5 % para a-As₂S₃. Isto foi observado ocorrendo junto com o fotoescurecimento [Tanaka, 1998]. No entanto, quando um feixe de laser intenso de luz *sub-gap* é usado, resulta em um aumento no volume de 5 %. Isto é conhecido como fotoexpansão gigante [Hisakuni e Tanaka, 1994].
- **Fotoescurecimento:** Interações de pares isolados dão origem a fotoescurecimento, devido ao deslocamento da borda da banda de valência, conforme os estudos de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X tem demonstrado. Uma mudança na ordem de médio alcance acompanha o fotoescurecimento [Hayashi *et al.*, 1996].

- Anisotropia óptica fotoinduzida: Iluminação por luz plano polarizada causa anisotropia no índice de refração (birrefringência) e no coeficiente de absorção óptica (diacronismo). O diacronismo é medido por $\Delta\alpha = \Delta\alpha_{\parallel} - \Delta\alpha_{\perp}$, tipicamente $\Delta\alpha \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ para $\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$, onde α é o coeficiente de absorção óptica. A birrefringência é medida por $\Delta\eta = \eta_{\parallel} - \eta_{\perp}$, tipicamente $\Delta\eta = 0,002$ para $\eta \sim 2,6$, onde η é a susceptibilidade do meio [Andriesh, 1998].
- Efeitos de pressão: Efeito de pressão sobre calcogênios pode ser similar a efeitos fotoinduzidos [Schroeder *et al.*, 2004].
- Fotocondutividade: É definida como a mudança da condutividade elétrica de um material, devido à absorção de radiação [Mort e Pai, 1976].

| Tipo de material | Exemplo | Propriedades usadas | Aplicações |
|---------------------|------------------|---|---|
| Semicondutor amorfo | a-Si:H | Fotocondutividade, efeito fotovoltaico | Tela TFT (Thin Film Transistor), célula solar |
| Vidro calcogênico | GeSbTe | Mudança fotoestrutural | Mídia <i>CD-RW</i> |
| Vidro isolante | SiO ₂ | Transparência óptica/fácil de dar forma | Janela de vidro, lentes |
| Vidro metálico | Fe:B | Coercividade magnética | Núcleos transformadores |
| Polímero | Polythene | Mecânica/Óptica | Empacotamento/Sistema óptico |

Tabela 2.1: Uso de vários tipos de materiais amorfos.

| | Escalar | Vetorial |
|--------------|--|---|
| Reversível | <ul style="list-style-type: none"> • Fotoescurecimento • Mudanças no: • índice de refração [Jedelsky <i>et al.</i>, 1999] • volume • propriedades elétricas, por exemplo, condutividade AC [Shimakawa <i>et al.</i>, 1987] • taxa de dissolução de solventes [Kolomiets <i>et al.</i>, 1978] • solubilidade [Vlcek <i>et al.</i>, 1991] • reatividade [Frumar <i>et al.</i>, 1997] • RSE fotoinduzido | <ul style="list-style-type: none"> • Anisotropia óptica fotoinduzida • Geração de tensão fotoinduzida • Efeito opto-mecânico |
| Irreversível | <ul style="list-style-type: none"> • Fotocristalização [Brandes <i>et al.</i>, 1970] • Fotoamorfização [Kolobov <i>et al.</i>, 1992] • Fotodissolução de metais [Fritzsche, 1998] • Fluidez fotoinduzida [Poborchii <i>et al.</i>, 1999] | <ul style="list-style-type: none"> • Fotocristalização [Lyubin <i>et al.</i>, 1998] |

Tabela 2.2: Classificação de efeitos fotoinduzidos.

Capítulo 3

3 Experimental

Neste capítulo vamos descrever resumidamente as técnicas experimentais e os equipamentos utilizados no desenvolvimento desta dissertação.

3.1 Moagem mecânica

Moagem mecânica é um processo a seco no qual uma mistura de pós-metálicos ou não metálicos, com alto grau de pureza, ou de uma pré-liga, também na forma de pó, é ativamente deformada (mecanicamente) sob a ação de uma carga de esferas altamente energéticas, produzindo um pó intermediário mal cristalizado ou amorfo com microestrutura única [Schwarz, 1996]. Durante o processo, a mistura na forma de pó é submetida a forças de impacto compressivas de grande intensidade, onde as partículas do pó presas entre as esferas durante as colisões das mesmas estão sujeitas a deformações, a soldagens a frio e a fraturas, num moinho de esferas que pode ser do tipo planetário, de agitação ou vibração. Estas forças de impacto causam uma diminuição do tamanho de grão e deformações na rede cristalina dos elementos participantes da mistura [Pimenta, 1995].

A moagem mecânica inicia-se com a mistura dos elementos puros, na forma de pós. O processo de formação da liga se desenvolve em duas etapas:

- As repetidas operações de fratura dos grãos dos elementos da mistura causam reduções sucessivas em seus tamanhos até que estes atinjam valores estáveis, conduzindo desta forma a um refinamento microestrutural [Gilman e Benjamin, 1983].

- Este refinamento associado aos defeitos estruturais introduzidos causa um aumento da energia livre de Gibbs desses elementos. A fim de minimizar o valor desta energia livre, novas ligações químicas vão sendo formadas resultando na formação de um composto metaestável ou amorfo.

Para a síntese das ligas por moagem mecânica foram usados os seguintes equipamentos:

- Moinho de bolas de alta energia, tipo vibratório modelo Spex 8000.
- Um recipiente cilíndrico de aço inoxidável com 3,5 cm de diâmetro interno e 5 cm de altura interna. O cilindro é vedado por uma tampa rosqueada com um anel de borracha (*O-ring*), a qual serve para manter uma atmosfera inerte no interior do mesmo.
- Conjunto de esferas maciças de aço.
- Bolsa plástica (*Glove Box*) conectada a um cilindro contendo Ar para criação de atmosfera inerte no interior do recipiente e manipulação das amostras (para evitar a oxidação do material).

3.1.1 Síntese das ligas

Os reagentes químicos na forma de pó, de alta-pureza (99,999 %) da Sedrich-USA, foram pesados de acordo com a percentagem atômica solicitada e misturados na proporção para se obter a composição desejada, juntamente com as esferas e colocados no interior do cilindro. O conjunto foi lacrado sob uma atmosfera inerte de Ar e colocado para bater no moinho de bolas.

A moagem da liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ foi realizada usando 0,7492 g de pó de Ge, 1,9014 g de pó de Se e 18,5542 g de esferas de aço maciças (cinco esferas de diâmetros variados), correspondendo a uma razão entre a massa das esferas e da mistura (BPR) de 7:1, para se obter a composição $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$. O tempo de moagem foi de 49 horas.

A moagem da liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foi realizada usando 1,4068 g de pó de Ga, 1,5932 g de pó de Se, para se obter a composição $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$. O tempo de moagem foi de 20 horas.

A liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foram sintetizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da UFSC.

3.2 Caracterização das ligas

Transcorrido o tempo de moagem, as ligas obtidas foram investigadas usando as técnicas e equipamentos que serão descritos a seguir na obtenção dos resultados.

3.2.1 DRX

Os padrões de DRX foram medidos usando um difratômetro de raios-X Philips, modelo X'Pert, na geometria θ - 2θ , utilizando a radiação do Cu, filtrada com Ni e monocromatizada com um monocromador de grafite de forma a termos a radiação Cu K_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), 40kV e 30 mA. A velocidade de varredura foi de $0,05^\circ/\text{s}$ em 2θ , utilizando uma variação em 2θ de 10 a 100° . As difrações foram feitas em temperatura e pressão ambiente.

A técnica DRX foi utilizada para identificarmos as possíveis fases presentes nas ligas sintetizadas. As análises foram feitas no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

3.2.2 DSC

As amostras como coletadas foram analisadas por DSC, utilizando um calorímetro da TA Instrument, modelo TA – 2010, equipado com software que permitiu automatiza-lo através do uso de um computador do tipo IBM-PC. Usamos panelas de Al e todas as medidas foram feitas em atmosfera inerte, sob fluxo de N.

Uma pequena quantidade (cerca de 16,3 mg) da liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ foi colocada na panela de Al e foi analisada pela técnica de DSC, e uma varredura no intervalo de 730 K até 875 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min foi realizada.

Uma pequena quantidade (cerca de 21,6 mg) da liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foi colocada na panela de Al e foi analisada pela técnica de DSC, e uma varredura no intervalo de 300 K até 620 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min foi realizada.

A técnica DSC foi utilizada para determinar a temperatura em que ocorre a relaxação estrutural (remoção de defeitos e tensões) das ligas sintetizadas, e também estudar possíveis transições de fases estruturais. As análises foram feitas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da UFSC.

3.2.3 Espectroscopia de absorção fotoacústica

O efeito fotoacústico é obtido em uma célula que é constituída por um recipiente fechado, preenchido por um gás (em geral o ar), no qual existe uma janela de vidro que permite a entrada de luz. Um feixe de luz modulada atravessa a janela, atinge a amostra e por ela é absorvida. Por um processo de desexcitação não radiativo, a radiação absorvida é transformada em energia térmica. A luz incidente sobre a amostra gera um gradiente de temperatura dentro dela, perpendicular à sua face de maior dimensão. Devido a este gradiente, a expansão térmica será dependente da profundidade, flexionando a amostra. Esta flexão periódica faz com que a superfície da amostra produza o sinal acústico, que é captado por um microfone no interior da célula.

A estação de espectroscopia de absorção fotoacústica foi usada para medir a difusividade térmica da liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$. As medidas foram feitas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da UFSC.

3.3 Preparação dos filmes finos

A preparação dos filmes finos de mesma composição a partir das ligas sintetizadas foram preparadas utilizando a técnica de evaporação térmica via aquecimento resistivo de um cadinho de Mo. Nessa técnica, a energia térmica é utilizada para transformar a fonte de material em vapor, que é então depositada por adsorção e solidificação em um substrato.

O processo ocorre basicamente em três etapas:

- Geração dos vapores por sublimação ou evaporação.
- Transporte do material em fase gasosa, em atmosfera reduzida, da fonte até o substrato.
- Condensação e deposição no substrato, com subsequente nucleação e crescimento do filme.

A cinética de deposição depende da pressão do vapor e da probabilidade de que um átomo ou molécula no estado gasoso condense no substrato.

Outros parâmetros críticos são:

- Temperaturas da fonte de material, do substrato e da parede da câmara.
- Pureza da fonte de material.
- Composição e pressão do gás residual.

3.3.1 Limpeza das lâminas

As lâminas foram submetidas às seguintes etapas de limpeza:

- Limpeza com acetona e flanela.
- Banho de limpeza ultra-sônico em um Ultrasonic Cleaner, modelo USC 700 (frequência nominal 40 kHz e potência 50W), contendo água destilada como meio para a propagação das ondas sonoras, por 10 minutos.
- Secagem das lâminas sobre uma chapa quente Quimis, modelo 9-201-2, a uma temperatura de 60°C por 10 minutos.

3.3.2 Deposição dos filmes finos

Na deposição da liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e da liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, foi utilizado:

- Câmara de evaporação.
- Sistema de bombeamento constituído de uma bomba turbomolecular Balzers, modelo TCO 015.
- Fonte de evaporação do tipo cadinho de Mo.
- Fonte DC estabilizada em tensão (60V) Unimatic, modelo 130 Ti (alimentação do filamento resistivo), variando a corrente de 3 a 130 A.
- Lâminas de vidro alcalino com 76 mm de comprimento, 26 mm de largura e 1,2 a 1,4 mm de espessura, não lapidadas e com uma extremidade fosca, que foram usadas como substrato.

A liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foram depositadas sob as lâminas de vidro na câmara de deposição a temperatura ambiente em vácuo, a pressão na câmara durante a evaporação foi de 10^{-5} mbar. As lâminas de vidro foram colocadas num suporte apropriado fixos a 25 cm da fonte de evaporação. O vapor formado a partir do ponto de evaporação distribui-se isotropicamente, sendo que as lâminas de vidro

foram colocadas de modo a tangenciar esta esfera, para que os filmes tenham uma espessura uniforme.

Os filmes finos $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ foram depositados a partir de 148 mg da liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ na forma de pó moído compactado, sob as lâminas de vidro posicionadas no suporte na câmara de deposição.

Os filmes finos $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foram depositados a partir de 75,3 mg da liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ na forma de pó moído compactado, sob as lâminas de vidro posicionadas no suporte na câmara de deposição.

As deposições foram feitas no Laboratório de Eletrodeposição do Departamento de Física da UFSC.

3.4 Irradiação dos filmes finos

Os filmes finos produzidos foram submetidos a diferentes tipos de radiações, com o objetivo de produzir defeitos nos mesmos.

3.4.1 Luz síncrotron

Luz síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por partículas carregadas que viajam a velocidades relativísticas ao executarem um movimento circular [Jackson, 1945].

Esse tipo de radiação possui características bem particulares:

- Espectro contínuo: Ao se analisar as componentes espectrais da radiação emitida observa-se uma distribuição contínua de comprimentos de onda dentro de uma faixa que vai do NIR aos raios-X.
- Colimação natural: A luz síncrotron é emitida preferencialmente na direção instantânea do movimento da partícula dentro de um cone cuja abertura angular está relacionada à energia da partícula e a sua massa.

O anel síncrotron é constituído por um feixe de partículas carregadas (pósitrons ou elétrons) viajando com velocidade relativística por uma câmara circular mantida sob alto vácuo. A órbita é obtida através da utilização de ímãs dipolares que defletem o feixe de maneira adequada. Ao executarem esse movimento circular as partículas emitem radiação na direção tangente a sua trajetória. A radiação emitida por esses dispositivos sai do anel através da câmara de dipolo, por uma saída colocada na sequência da secção reta, e são aproveitadas nas estações experimentais, chamadas de linhas de luz.

O anel de armazenamento do LNLS é um síncrotron onde se aceleram elétrons até uma energia final de 1,37 GeV. É composto por doze eletroímãs dipolares com campo igual a 1,7 T, sendo que cada dipolo tem duas saídas de

radiação (a 4° e 15°). A corrente inicial armazenada no anel está no intervalo de 100 – 250 mA com um tempo de vida de pelo menos 10 horas. A energia crítica do anel é de aproximadamente 2 keV [www.lnls.br].

As irradiações dos filmes finos utilizando luz síncrotron foram feitas na linha de luz TGM do LNLS, em Campinas, SP. A concessão do tempo de uso da linha de pesquisa se deu através de submissão de projeto de pesquisa ao comitê científico daquela instituição.

3.4.1.1 Linha de Luz TGM: Espectroscopia de Ultravioleta de Vácuo

Denomina-se linha de luz a instrumentação que é acoplada ao anel de armazenamento de elétrons, aonde chegam os feixes de fótons (luz síncrotron) gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento, aonde os feixes são "preparados" para ter utilidade nas estações experimentais. Em cada linha há um componente chamado monocromador que define a característica da luz que será utilizada em determinado tipo de experimento. A estação experimental inclui um sistema porta-amostra (no qual é colocada a amostra do material que se quer analisar), detectores de feixes de fótons espalhados ou transmitidos (que registram os acontecimentos físicos que ocorrem nos átomos e moléculas do material em estudo) e grade de ouro de 88% de transparência (para monitoramento do feixe incidente).

Características técnicas da linha de luz TGM:

- Opera na faixa do ultravioleta.
- Monocromador: Três grades toroidais.
- Faixa de energia: 300-100 eV (40-120 Å), 100-35 eV (120-360 Å), 35-12 eV (360-1000 Å).
- Resolução espectral: Melhor que 0,1 Å (40-120 Å), melhor que 0,3 Å (120-360 Å), melhor que 1,1 Å (360-1000 Å).
- Dispersão: Melhor que 30,2 Å/grau

- Elementos focalizantes: Três espelhos toroidais e uma grade toroidal (uma das três disponíveis).
- Fluxo na amostra: da ordem de $1,5 \cdot 10^{14}$ fótons/s.
- Tamanho do feixe na amostra: $(3 \times 0,5) \text{ mm}^2$.
- Detectores: diodos de 1 cm^2 e grade de ouro.

Os filmes finos produzidos foram irradiados com um feixe policromático de radiação UV na faixa de 12 – 50 eV, com incidência normal nas amostras, por um período de tempo que variou de 30 minutos a 12 horas. Durante as irradiações a câmara foi mantida a uma pressão menor que 10^{-7} mbar para as exposições dos filmes.

A incidência de luz na faixa do VIS foi obtida fazendo o feixe de ordem zero passar por uma janela de quartzo existente na linha, de modo a filtrar os componentes de UV do feixe incidente. Os fluxos de fótons incidentes e emergentes da amostra foram monitorados através de uma tela de ouro e diodos (sensíveis à luz VIS e a radiação UV), respectivamente.

3.4.2 EDS

Foi feita a análise composicional do filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ antes e após irradiação com luz síncrotron, por microscopia eletrônica, fluorescência e espalhamento de raios – X, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura de Baixo Vácuo, modelo LV – SEM JSM 5900LV, operando entre 1 a 30 kV. A técnica de caracterização foi empregada para analisarmos as alterações (danos estruturais) provocados pela incidência do feixe no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ após irradiação com luz síncrotron. As análises composicionais do filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ irradiado com luz síncrotron foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS, em Campinas, SP.

3.4.3 Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR

Foi usado um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 19, operando na região espectral do UV ($200 < \lambda < 380\text{-}400\text{ nm}$), VIS ($380\text{-}400\text{ nm} < \lambda < 700\text{-}800\text{ nm}$) e IR próximo (NIR) ($800\text{ nm} < \lambda < 3300\text{ nm}$), composto por uma fonte de radiação eletromagnética, um conjunto de componentes ópticos que levam esta radiação até a amostra, um compartimento de amostra e um detector que mede a intensidade de radiação.

A técnica de espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR foi usada para medir o valor do *gap* óptico do filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ antes e após irradiação com luz síncrotron. As medidas foram feitas no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química da UFSC.

3.4.4 Fontes de irradiação

Foram usadas as seguintes fontes de irradiação:

- Fonte de partícula α : Am^{241} .
- Fonte de partícula β : Sr^{90} .
- Fonte de radiação γ : Co^{60} .
- Fonte de raios-X de energia variável: Am^{241} .
- Fonte de radiação VIS: Lâmpada incandescente 20W/8V.
- Fonte de radiação UV: Lâmpada fluorescente negra Ecolume 28W/220V.

Para irradiar os filmes finos com as fontes de irradiação (radiação ionizante, de fontes radioativas seladas, e radiação não-ionizante), foi montado um aparato experimental constituído dos seguintes componentes:

- Fotodiodos.
- Medidor de transmissão/reflexão (MTR).
- Peças de conexões.
- Laser de diodo: Classe IIIa, potência de saída entre 1 e 5 mW e λ entre 630 e 680 nm.
- Fontes de irradiação.
- Fontes de tensão estabilizadoras: Scharoff, modelo T50U 15.5 e Tectrol, modelo TC30-015.
- Amperímetro: Keithley, modelo 616 digital electrometer.
- Resistores.
- Chave seletora.

Para podermos irradiar os filmes finos, foram construídas peças de conexões, que conectam as fontes de irradiação ao MTR, constituindo de uma peça de conexão para irradiar com as fontes de partículas α e β , uma peça de conexão para irradiar com a fonte de radiação γ , uma peça de conexão para irradiar com a fonte de raios-X, uma peça de conexão para irradiar com a fonte de radiação UV. Também foi

construída uma peça para interromper o laser de diodo (*shutter*), conectado entre o MTR e o mesmo.

3.4.4.1 Fotodiodos

O fotodiodo é um diodo de junção com encapsulamento transparente, de modo a medir a luz absorvida e refletida pelos filmes finos a partir da luz do laser de diodo como fator determinante no controle da corrente elétrica. Consiste em uma junção p-n, polarizado inversamente cuja corrente aumenta quando absorve fótons, ocorrendo a formação de uma zona de transição entre uma região de material semicondutor. Com a finalidade de analisar e obter uma série de parâmetros importantes foi levantada a curva característica $I \times V$ dos fotodiodos utilizados no MTR.

3.4.4.2 MTR

A base do MTR (fig. 3.1) foi construído a partir de um bloco de latão maciço de 10 cm de diâmetro e 3,5 cm de altura. O bloco foi furado paralelamente a base, transpassando o mesmo, onde em uma das extremidades foi conectado o laser de diodo e na outra o fotodiodo para medida de transmissão (I_1). Foi feito um segundo furo para conexão do fotodiodo para medida de reflexão (I_2), e um terceiro furo para conexão das fontes de irradiação. O bloco também foi cortado perpendicularmente a base, com 2,6 cm de largura e 3 cm de profundidade, para inserção e remoção das lâminas.

O bloco de latão foi construído para servir de base para o MTR na oficina mecânica, e montado no Laboratório de Espectrometria de Massa por Colisão Eletrônica, ambos no Departamento de Física da UFSC.

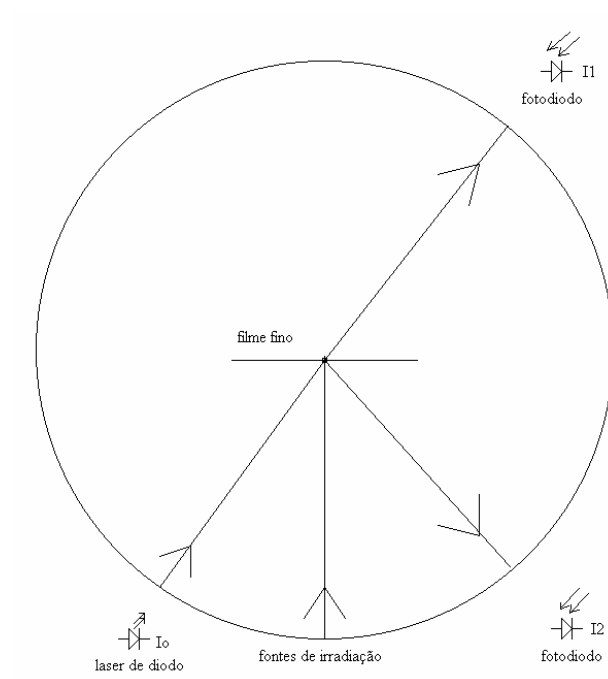


Fig. 3.1 Esboço do MTR.

3.4.4.3 Circuito eletrônico do MTR

A figura 3.2 mostra o diagrama esquemático do circuito eletrônico usado no MTR. Uma fonte de 5V estabilizada em tensão alimenta os fotodiodos, ao comutar a chave seletora para a posição 1, ou para a posição 2, o voltímetro ira ler as diferenças de potenciais entre os terminais dos resistores sob incidência de luz nos fotodiodos. Outra fonte de 5V estabilizada em corrente alimenta o laser de diodo.

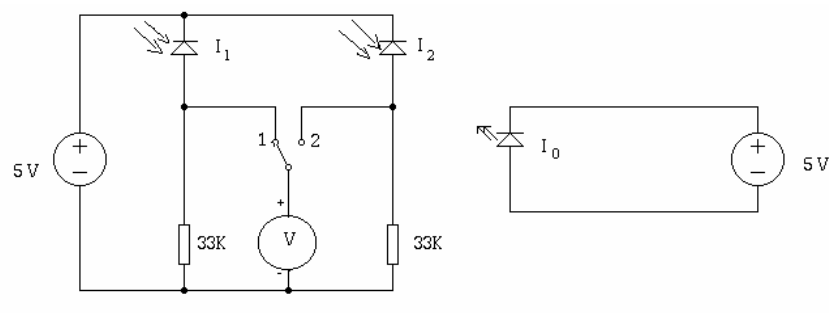


Fig. 3.2 Diagrama esquemático do circuito eletrônico usado no MTR.

3.4.4.4 Circuito eletrônico de controle de temperatura

Foram usados os seguintes componentes no circuito eletrônico de controle de temperatura:

- Peltier: DT12-6-01LS.
- Termistor: (*Negative Temperature* Coefficient – NTC), ECT 103x.
- Amplificadores operacionais: CA741CE.
- Transistor: Darlington TIP142.
- Potenciômetros.
- Resistores.
- Capacitores.
- LEDs.
- Fontes de tensão.
- Amperímetro: Minipa, ET-2020.
- Dissipadores.
- Ventiladores.

O circuito eletrônico controlador de temperatura é utilizado na estabilização primária do laser de diodo. É necessário mantermos um controle preciso da temperatura, pois variações tão pequenas quanto 10 mK podem causar alterações significativas na frequência e na potência de operação do laser de diodo. Esse controlador proporciona estabilidades rápidas melhores do que 1 mK e uma deriva, associada ao aquecimento dos componentes do circuito, inferior a 3 mK/h.

O atuador, ou seja, o elemento que varia a temperatura, consiste em uma pastilha semicondutora de (4x4) cm, denominada Peltier, fabricada por Marlow Industries Europe, modelo DT12-6-01LS. Esse elemento é tal que a passagem de uma corrente elétrica provoca uma transferência de calor entre seus terminais, aquecendo um lado e resfriando o outro lado da pastilha. O MTR, cuja temperatura desejamos controlar, é mantido em contato com uma das faces da pastilha Peltier enquanto que a outra face é mantida em contato com um dissipador de calor mantido à temperatura ambiente. Como sensor de temperatura, utilizamos um termistor

acoplado ao MTR. O termistor é um componente cuja resistência elétrica varia com a temperatura. O que o circuito eletrônico de controle de temperatura faz é enviar uma corrente elétrica ao Peltier, variando a temperatura do MTR até que a resistência desse termistor se iguale a uma resistência ajustável interna ao circuito.

Além desse mecanismo de servo controle de estabilização da temperatura, o circuito tem a capacidade de variar lentamente a temperatura do MTR, permitindo que o resfriamento ocorra em taxas controladas da ordem de 1 °C/min.

A figura 3.3 mostra o diagrama esquemático do circuito controlador de temperatura [Cavasso, 2002]. O termistor é montado numa configuração de ponte resistiva com o resistor de controle (*set point*). Essa ponte é alimentada por uma fonte estabilizada bipolar de +/- 12V. A tensão que entra no amplificador operacional A2 é proporcional à diferença entre as resistências do termistor e do *set point*. Esse sinal de erro é amplificado e enviado para um estágio proporcional-integral (PI) formado pelos amplificadores operacionais A4, A5 e A6. Depois de tratado e amplificado, o sinal alimenta a fonte de corrente formada pelo amplificador operacional A7 e o transistor Darlington TIP142. Essa fonte controla a corrente elétrica que circula entre os terminais do Peltier. O circuito possui ainda saída para monitoração do sinal de erro e da corrente circulante no Peltier.

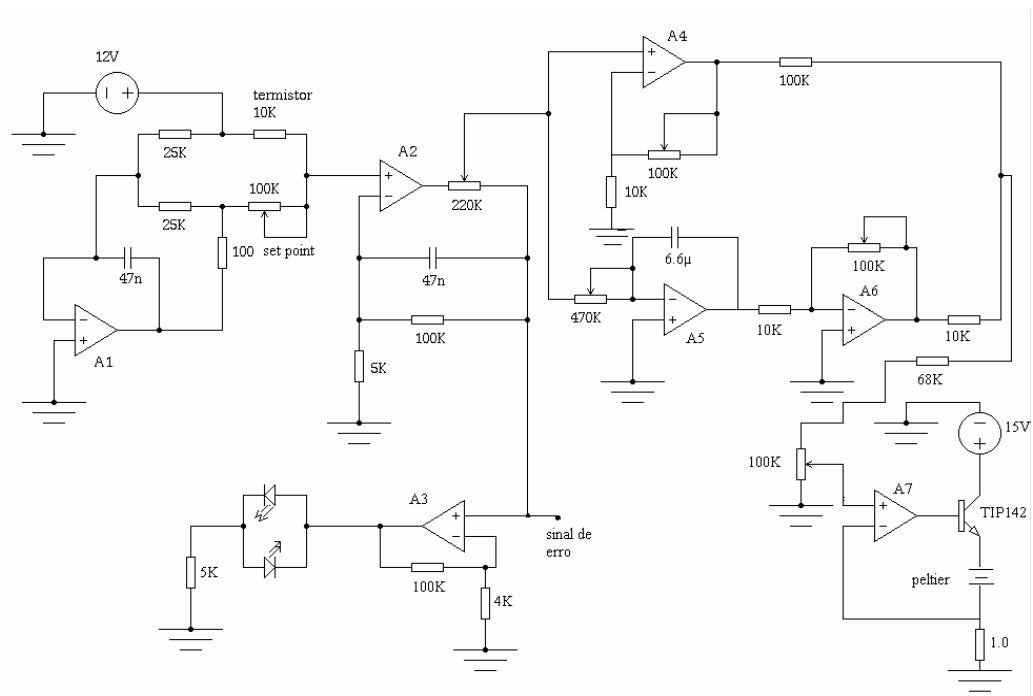


Fig. 3.3 Diagrama esquemático do circuito controlador de temperatura.

Nas primeiras medidas, antes de posicionarmos os filmes finos no MTR, foi monitorada a radiação incidente (I_0), proveniente do laser de diodo, a cada 10 minutos por 2 horas.

Após o monitoramento de I_0 , os filmes finos foram expostos as fontes de irradiação, sendo que os pontos referentes à I_1 e I_2 foram monitorados a cada 10 minutos por 2 horas.

As irradiações com as fontes de irradiação foram feitas no Laboratório de Espectrometria de Massa por Colisão Eletrônica, no Departamento de Física da UFSC.

Capítulo 4

4 Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para a liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, bem como para os filmes finos correspondentes.

4.1 Caracterização das ligas

Aqui serão apresentados e discutidos os resultados do estudo feito do comportamento estrutural e térmico da liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e da liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

4.1.1 DRX

A figura 4.1 apresenta o padrão de DRX para a liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, preparada após 49 horas de moagem. No padrão de DRX da liga, observam-se picos nas posições angulares em torno de $2\theta \approx 20^\circ, 21^\circ, 26^\circ, 37^\circ, 38^\circ, 42^\circ, 49^\circ$ e 66° . O padrão de DRX mostrado na figura 4.1 foi indexado a uma fase GeSe, descrita pelo cartão JCPDS 24-0459 (fase hexagonal, grupo espacial $P6_3/mmc$ e parâmetros de rede $a = b = 8,70 \text{ \AA}$ e $c = 8,32 \text{ \AA}$).

A figura 4.2 apresenta o padrão de DRX para a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, preparada após 20 horas de moagem. No padrão de DRX da liga, observa-se picos nas posições angulares em torno de $2\theta \approx 16^\circ, 21^\circ, 24^\circ, 29^\circ, 30^\circ, 33^\circ, 38^\circ, 45^\circ, 48^\circ, 52^\circ, 65^\circ$ e 82° . Como a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ não passou por um processo de purificação e seu padrão de DRX foi feito após um período de vários meses de sua preparação, existe a presença de diversos picos contaminantes. A existência desses picos sobrepostos a um fundo referente à parte amorfa da mistura impossibilitou a identificação inequívoca dos contaminantes como óxidos dos elementos da preparação (Ga, Ge e Se). Contudo observa-se nas figuras 4.1 e 4.2 a confirmação da fase amorfa de interesse.

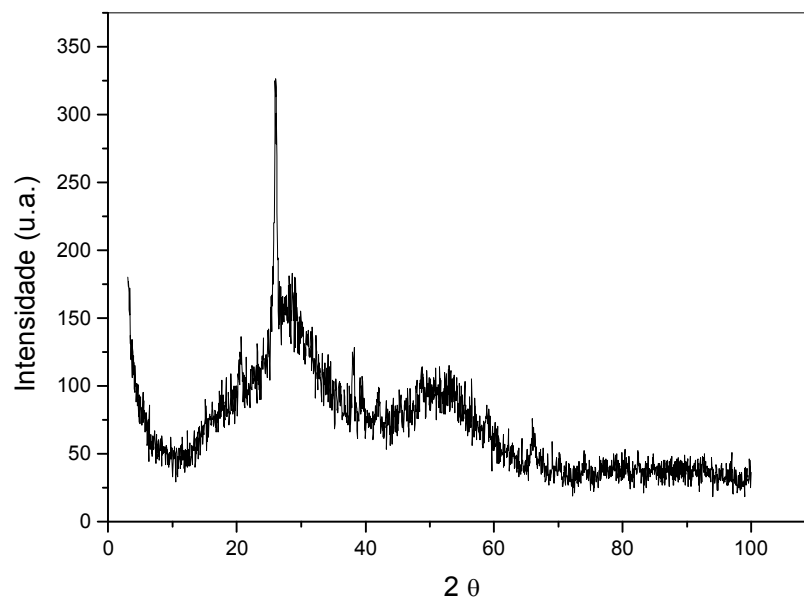


Fig. 4.1 DRX da liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ após 49 horas de moagem.

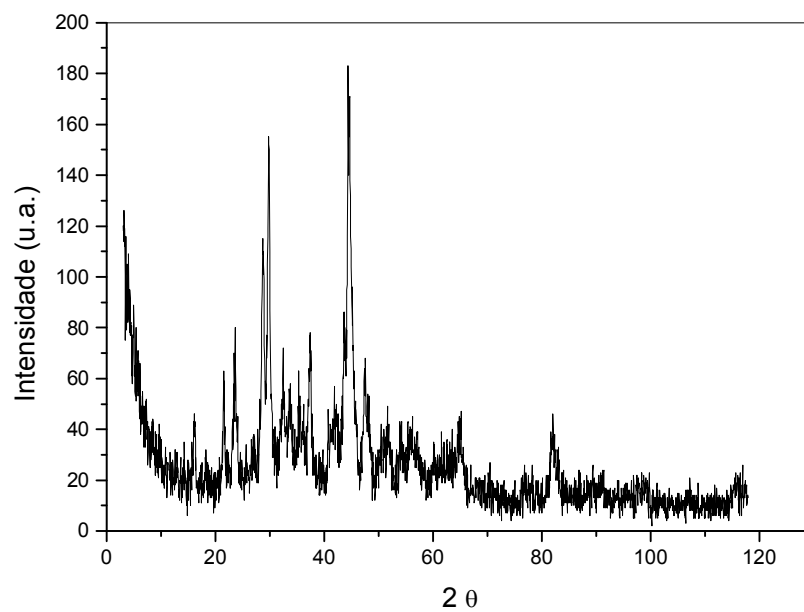


Fig. 4.2 DRX da liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ após 20 horas de moagem.

4.1.2 DSC

A figura 4.3 mostra os traços de DSC medidos para a liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ após 49 horas de moagem. Observamos um largo pico exotérmico em torno de 806 K. A integração da área total sob este pico exotérmico de DSC fornece a entalpia total para esta liga (transformação de uma fase metaestável para uma fase estável). Assim, esta entalpia está relacionada com a quantidade de calor necessário para produzir uma relaxação estrutural, aliviando tensões e eliminando os diversos tipos de defeitos introduzidos durante a moagem. Tomando as temperaturas de 740 K e 815 K como os limites inferior e superior, respectivamente, a entalpia total calculada para a liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ foi de 0,04605 J/g.

A figura 4.4 mostra os traços de DSC medidos para a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ após 20 horas de moagem. Observamos um largo pico exotérmico em torno de 602 K. Observamos também dois picos endotérmicos, o primeiro em torno de 439 K (eliminação de H_2O) e o segundo em torno de 492 K (fusão da fase Se_5O_2).

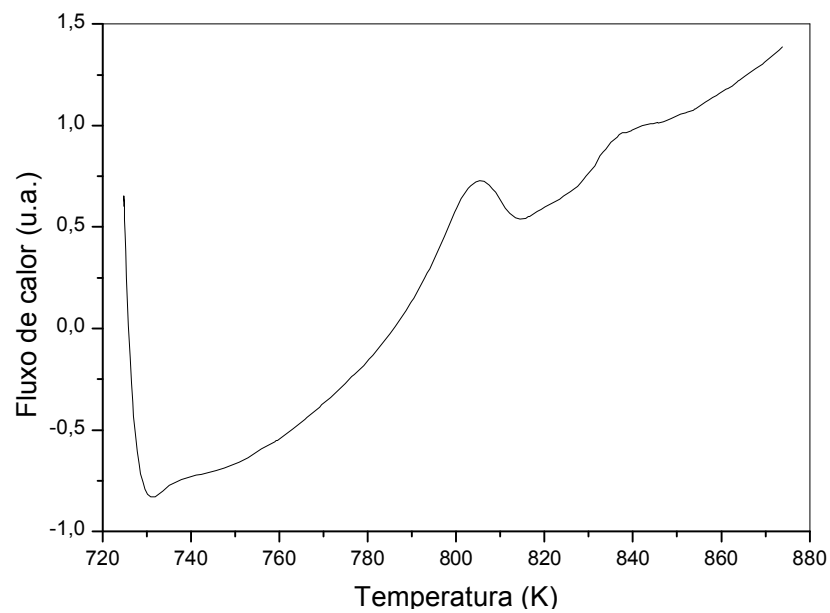


Fig. 4.3 DSC para a liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ após 49 horas de moagem.

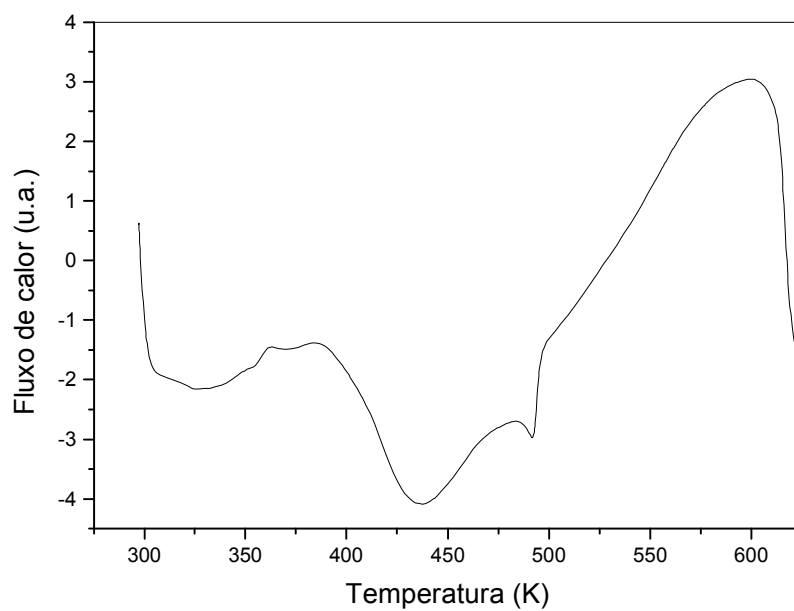


Fig. 4.4 DSC para a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ após 20 horas de moagem.

4.1.3 Espectroscopia de absorção fotoacústica

Usamos a técnica de Espectroscopia de absorção fotoacústica como caracterização adicional da liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$. A figura 4.5 mostra o espectro fotoacústico para a liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ após 49 horas de moagem.

A figura 4.6 mostra o gráfico do logaritmo da intensidade do sinal vs. $f^{1/2}$. Podemos observar um comportamento linear da intensidade do sinal para frequências menores que 30 Hz, implicando que a contribuição ao sinal acústico da difusão térmica é predominante neste intervalo, onde a difusividade térmica (α) nesta região de frequência é calculada através da equação [Lima *et al.*,1992]:

$$\alpha = \pi (L/b)^2, \quad (4.1)$$

onde L é a espessura da liga analisada e b é o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos da figura 4.6, resultando em $\alpha = 0,037 \text{ cm}^2/\text{s}$.

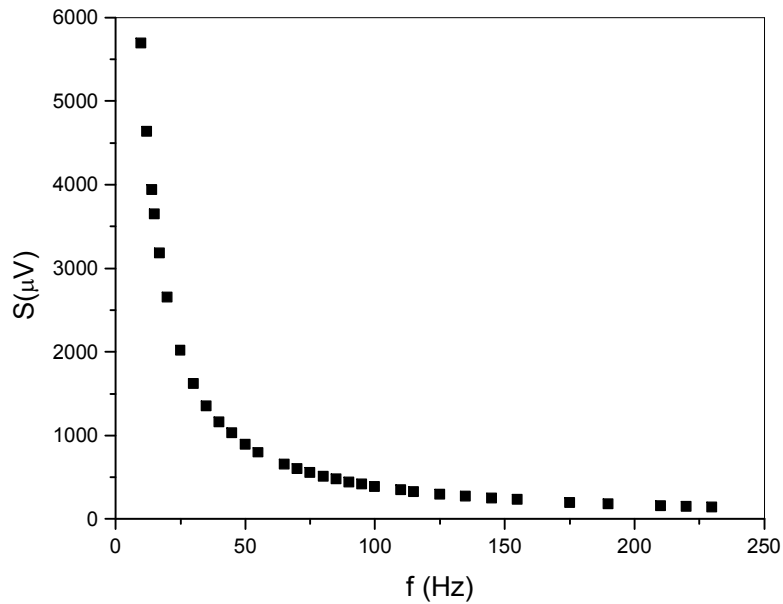


Fig 4.5 Espectro fotoacústico para a liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ após 49 horas de moagem.

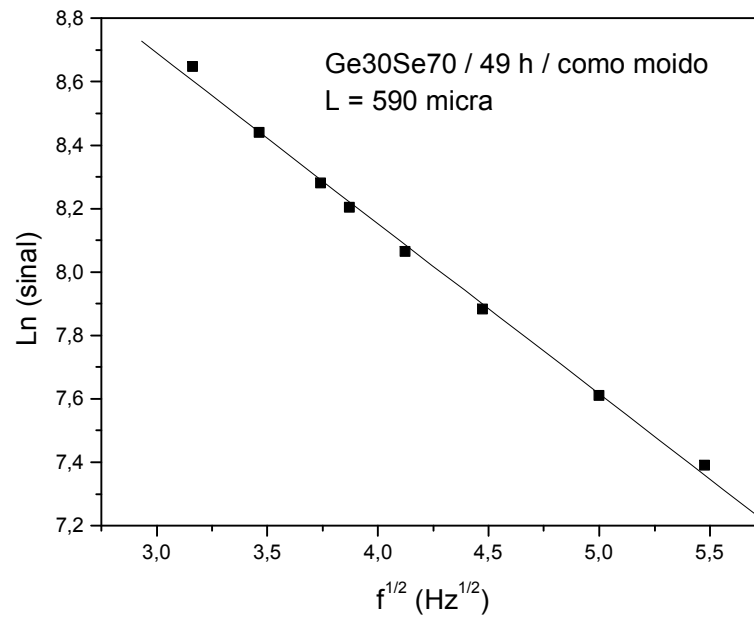


Fig. 4.6: Gráfico do logaritmo da intensidade do sinal vs. $f^{1/2}$.

4.2 Irradiação dos filmes finos

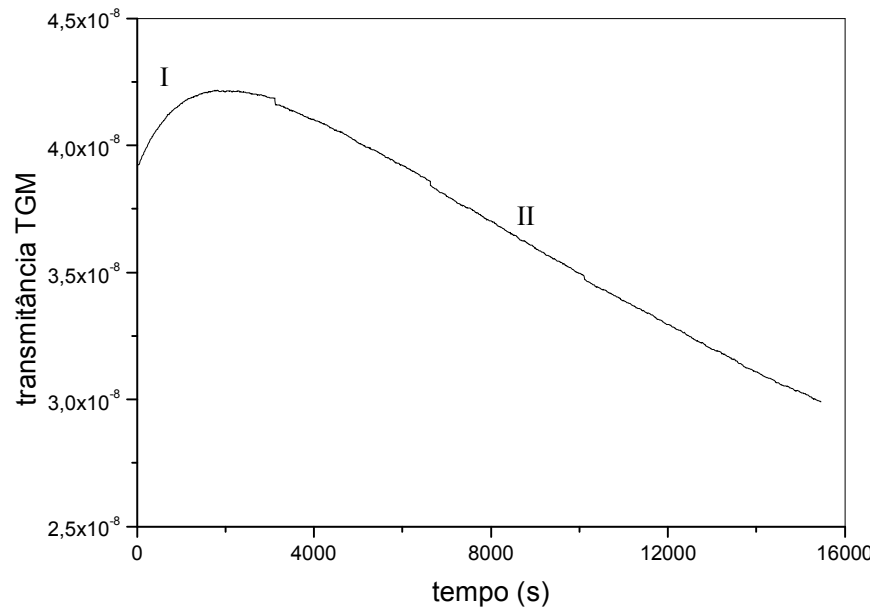
Aqui serão apresentados e discutidos os resultados do estudo feito do efeito da luz síncrotron e das outras fontes de irradiação no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

4.2.1 Luz síncrotron

As figuras 4.7 e 4.8 mostram os gráficos da medida de transmitância TGM no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ irradiado por 5 horas e no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ irradiado por 12 horas, respectivamente.

Na figura 4.7 observam-se diferentes comportamentos na transmitância TGM com o tempo de exposição. Na primeira hora de exposição, há um aumento da transmissão que ocorre em um regime com comportamento funcional de potência com o tempo de exposição. Na região marcada com I no gráfico, após 1 hora de exposição, o expoente de crescimento é de $8,64 \pm 0,03$. Na região II, após 1 hora de exposição, inicia-se um processo de diminuição da transmissão, que é bem descrito por um decaimento exponencial de primeira ordem com expoente $(8,54 \pm 0,55) \times 10^6$, o que pode ser associado a um contínuo processo de destruição da fase $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ com incremento de fases mais estáveis.

Na figura 4.8 observam-se diferentes comportamentos na transmitância TGM com o tempo de exposição. Nas primeiras 5 horas de exposição, há um aumento da transmissão que ocorre em três regimes com comportamento funcional de potência com o tempo de exposição. Na região marcada com I no gráfico, após 2 horas de exposição, o expoente de crescimento é de $0,09 \pm 0,01$. Na região marcada com II, após 3 horas de exposição, o expoente de crescimento é de $4,74 \pm 0,01$. Na região marcada com III, após 5 horas de exposição, o expoente de crescimento é de $0,24 \pm 0,01$. Na região IV, após 5 horas de exposição, inicia-se um processo de diminuição da transmissão, que é bem descrita por um decaimento exponencial de primeira ordem com expoente $(38,43 \pm 0,19) \times 10^2$, o que pode ser associado a um contínuo processo de destruição da fase $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ com incremento de fases mais estáveis.



4.7 Medida de transmitância TGM do filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$.

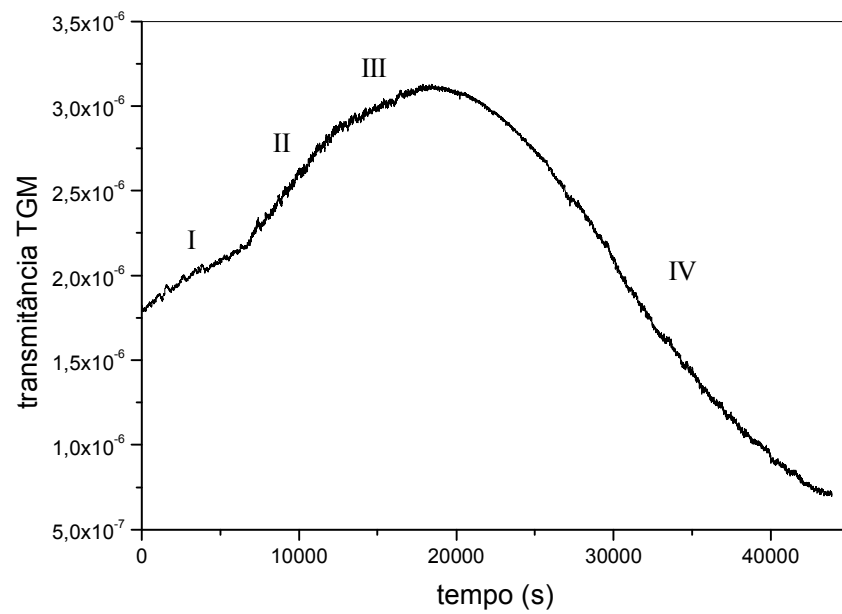


Fig. 4.8 Medida de transmitância TGM do filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

4.2.1.1 EDS

As figuras 4.9 e 4.10 mostram os espectros de energia dispersiva na região que compreende as bordas $L\alpha$ e $K\alpha$ do Ge e $L\alpha$ do Se, para as incidências fora e dentro da mancha de irradiação, respectivamente. A razão entre as áreas sob os picos fornece a proporcionalidade (em massa) entre os elementos do filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$. Foi possível analisar quantitativamente a composição do filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ antes e após irradiação, com precisão de até 1 %. Observou-se que a composição do filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ no interior da região irradiada ficou alterada para 20:80, indicando uma migração do Ge gerando uma liga de maior estabilidade em relação à proporção original de 30:70.

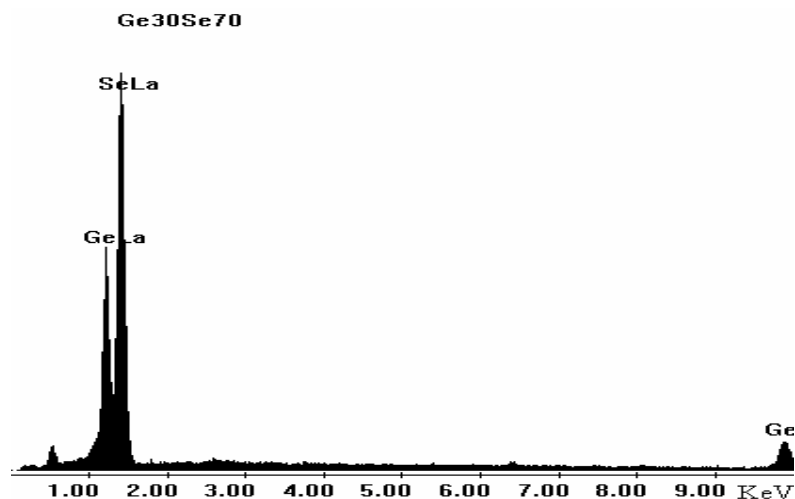


Fig. 4.9. Espectro por energia dispersiva fora da mancha mostrando os picos $L\alpha$ do Ge, $L\alpha$ do Se e $K\alpha$ do Ge.

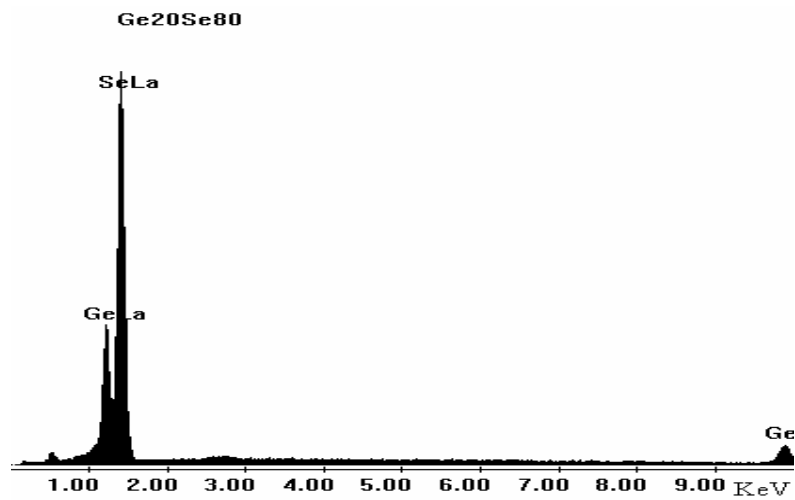


Fig. 4.10. Espectro por energia dispersiva dentro da mancha mostrando os picos La do Ge, La do Se e K α do Ge.

4.2.1.2 Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR

A excitação óptica de elétrons cruzando o *gap* óptico é intensamente permitida, produzindo um acréscimo abrupto na absorvitividade, com um comprimento de onda correspondendo à energia do *gap*. Esta característica no espectro óptico é conhecida como borda de absorção. Para aquelas estruturas com *gap* ópticos da ordem de 0,5 eV a 3 eV, a borda de absorção óptica pode ser facilmente medida por espectroscopia óptica convencional.

Defeitos e impurezas introduzem estados justamente abaixo da banda de condução ou justamente acima da banda de valência. A absorção por defeitos e impurezas cria estados localizados no *gap* óptico, que são possíveis estados de energia onde o elétron pode transitar dentro do *gap* óptico, causando distorções na borda de absorção, implicando em uma estimativa menos precisa do *gap* óptico. A aproximação mais freqüentemente utilizada sobre a obtenção da mais baixa energia de transição interbandas é a de Tauc [Tauc *et al.*, 1966]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_g), \quad (4.2)$$

onde α é coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton e E_g é o *gap* óptico (*gap* de Tauc).

A figura 4.11 mostra o espectro de absorção na faixa de energia compreendida entre 0,5 eV a 4,5 eV para o filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ nas regiões fora e dentro da mancha produzida por luz síncrotron. Também incluímos na mesma figura o espectro de absorção para o Ge e o Se como referência.

O *gap* óptico é obtido de uma extrapolação linear de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$, para $(\alpha h\nu)^{1/2} \rightarrow 0$ (figura 4.12), obtendo os valores apresentados na tabela 4.1.

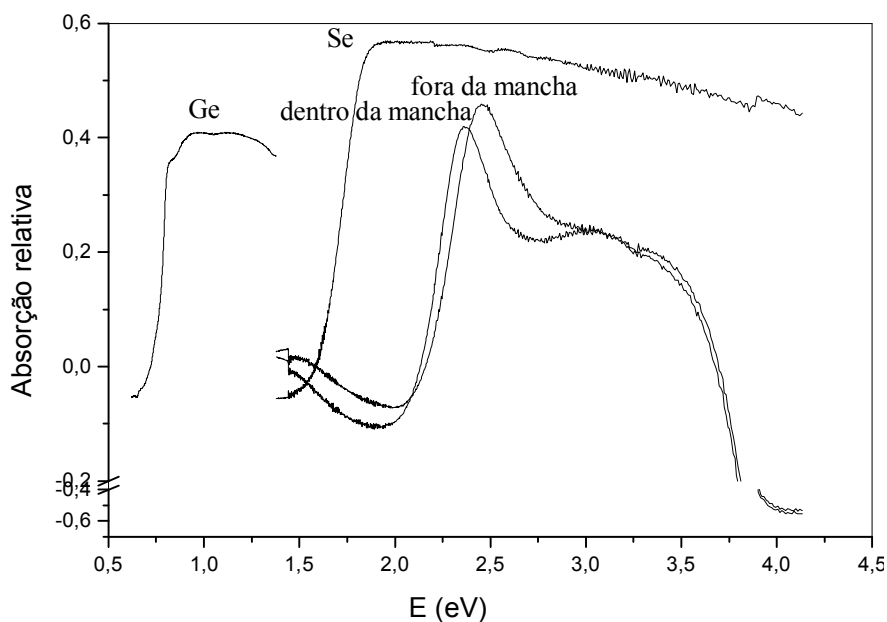


Fig. 4.11 Espectro de absorção para o Ge e o Se e para as regiões fora e dentro da mancha no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$.

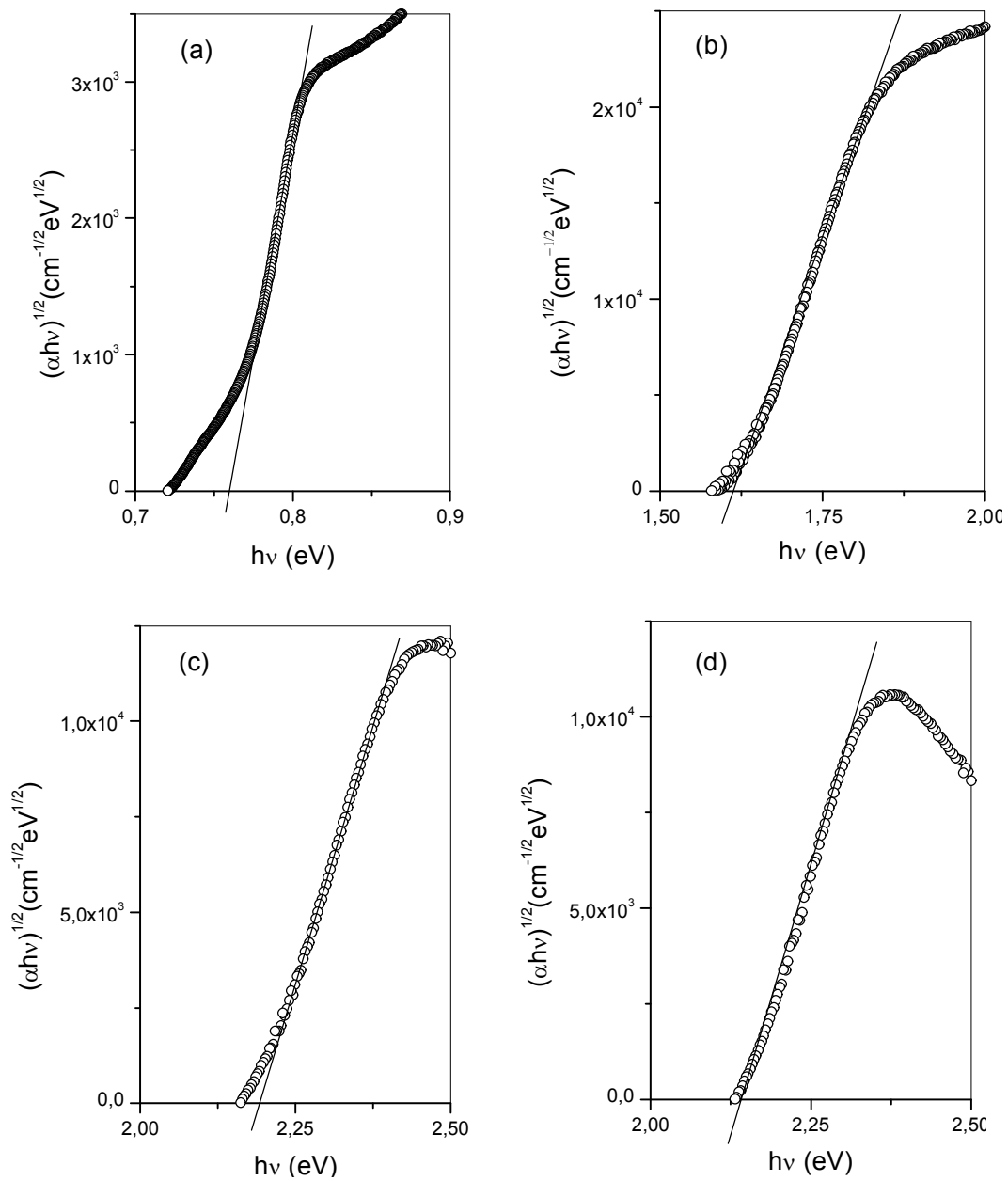


Fig. 4.12 Gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ de acordo com a aproximação de Tauc para o Ge (a) e o Se (b) e para as regiões fora (c) e dentro (d) da mancha no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$.

| Filme fino | Eg (eV) | *Eg (eV) | **Eg (eV) |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ge | $0,76 \pm 0,01$ | | |
| Se | $1,61 \pm 0,01$ | $2,11 \pm 0,01$ | $1,94 \pm 0,01$ |
| Ge ₃₀ Se ₇₀ (fora da mancha) | $2,19 \pm 0,01$ | $2,25 \pm 0,01$ | $2,20 \pm 0,01$ |
| Ge ₃₀ Se ₇₀ (dentro da mancha) | $2,14 \pm 0,01$ | $2,14 \pm 0,01$ | $2,17 \pm 0,01$ |

Tabela 4.1: Valores do *gap* óptico para o Ge e o Se e para as regiões do filme fino Ge₃₀Se₇₀. *Valores do *gap* óptico para o Ge e o Se e para as regiões do filme fino Ge₂₅Se₇₅ [Tichy *et al.*, 1998]. **Valores do *gap* óptico para o Ge e o Se e para as regiões do filme fino Ge₂₅Se₇₅ [Nagels *et al.*, 1998].

4.2.2 Fontes de irradiação

Aqui serão apresentados e discutidos os resultados do estudo feito do efeito das fontes de irradiação no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

4.2.2.1 Curva característica I x V

As figuras 4.13 e 4.14 mostram as curvas características I x V do fotodiodo I_1 e do fotodiodo I_2 , respectivamente. A fotocorrente desloca a curva característica I x V no sentido reverso. No equilíbrio termodinâmico, sem radiação incidente e com polarização reversa, a corrente líquida total pode ser desprezada para um fotodiodo ideal, devido às taxas de geração e recombinação térmica se igualarem e as correntes de difusão e de deriva (em sentidos opostos) se equilibrarem perfeitamente. Os fotodiodos são úteis como sensores de radiação visível e infravermelha. Alguns fotodiodos têm coberturas que filtram a luz visível ou a radiação infravermelha.

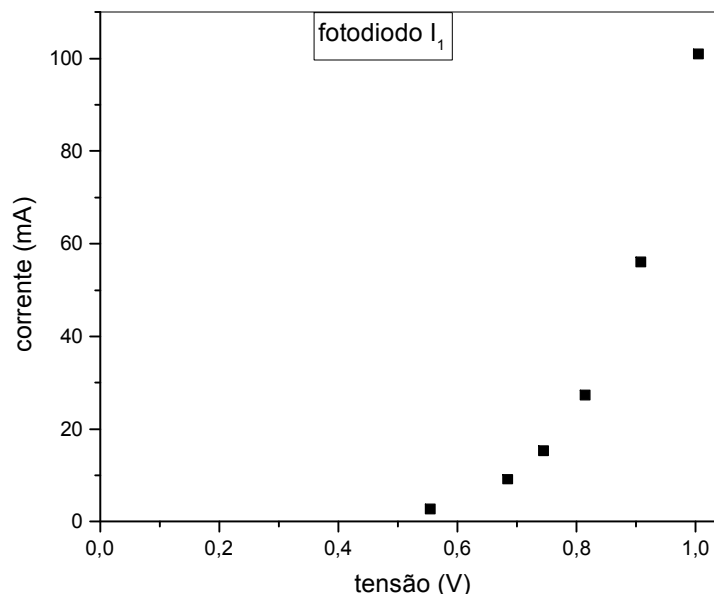


Fig. 4.13 Curva característica I x V do fotodiodo I_1 .

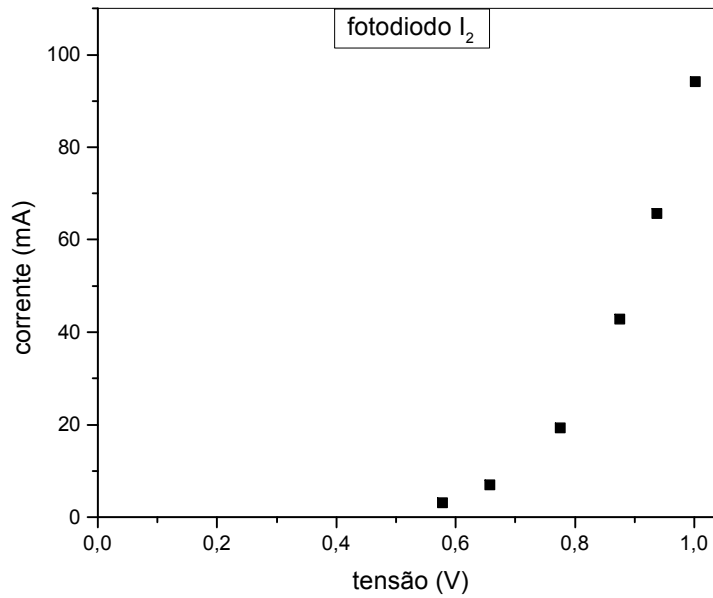


Fig. 4.14 Curva característica I x V do fotodiodo I_2 .

4.2.2.2 Monitoramento de I_0

A figura 4.15 mostra a medida de I_0 com o laser de diodo não estabilizado. As barras de erro são da mesma ordem de grandeza dos pontos medidos, por isso elas foram omitidas. Podemos ver que a potencia de emissão do laser de diodo diminuiu com o tempo. Fato esse atribuído a uma operação não estável do laser de diodo, o que interfere diretamente nos resultados das medidas. Para uma operação estável do laser de diodo é necessário que a corrente de injeção e a temperatura sejam controladas [Bradley *et al.*, 1990].

A estabilidade foi obtida com a temperatura do laser de diodo estabilizada, via circuito eletrônico de controle de temperatura, e com a corrente de injeção estabilizada, via fonte de tensão estabilizada em corrente.

A figura 4.16 mostra a medida de I_0 com o laser de diodo estabilizado. As barras de erro são da mesma ordem de grandeza dos pontos medidos, por isso elas foram omitidas. Podemos ver que a potencia de emissão do laser de diodo permanece praticamente constante, com pequenas oscilações no tempo, fato esse atribuída a uma

deriva térmica de longo termo, provavelmente relacionada ao lento aquecimento do *set point*.

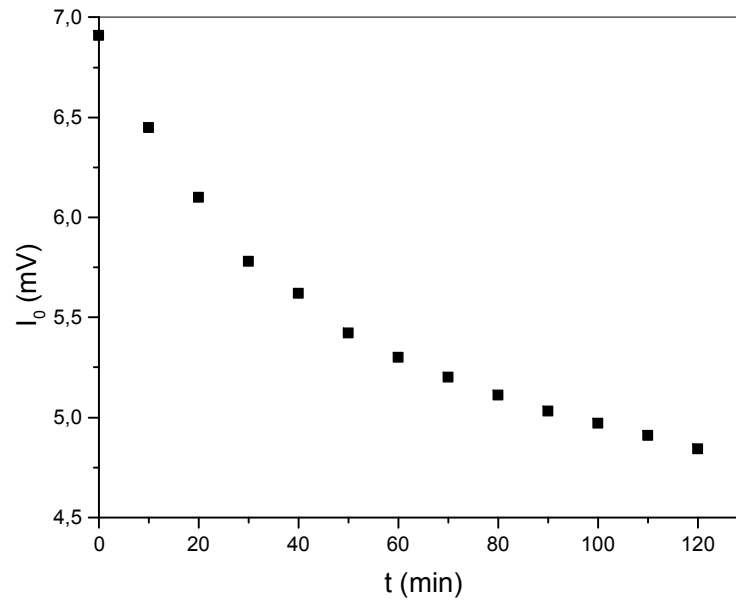


Fig.4.15 Medida de I_0 com o laser de diodo não estabilizado.

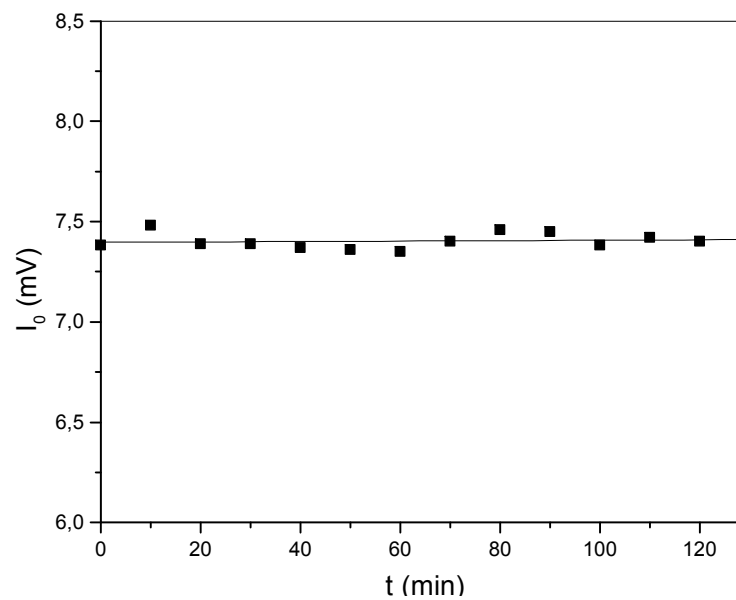


Fig.4.16 Medida de I_0 com o laser de diodo estabilizado térmicamente.

4.2.2.3 Lâmina de vidro

A figura 4.17 mostra o gráfico da medida de transmitância na lâmina de vidro. O ajuste linear dos pontos no gráfico determinou o coeficiente angular, encontrando o valor de $-(0,53 \pm 2,04) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

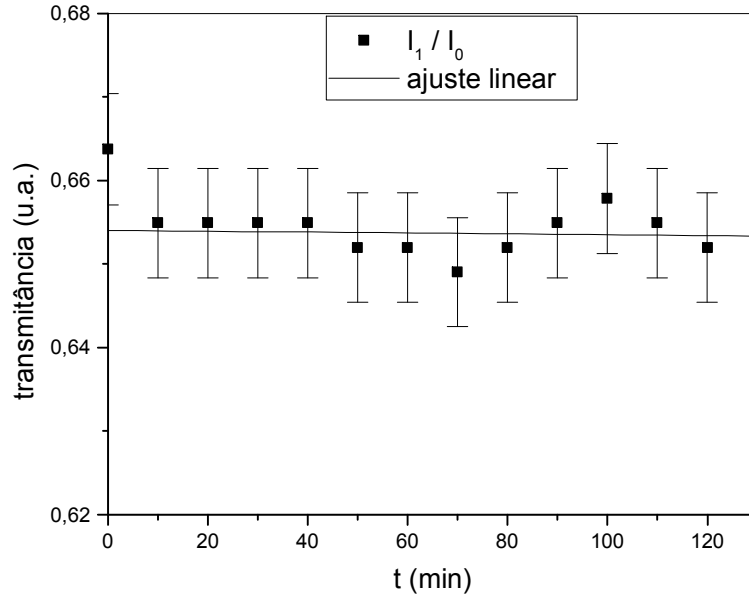


Fig. 4.17 Medida de transmitância na lâmina de vidro vs. o tempo de exposição.

4.2.2.4 Laser de diodo

As figuras 4.18 e 4.19 apresentam a cinética de escurecimento durante a sondagem com o laser de diodo (1,9 eV) no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, respectivamente. O ajuste linear dos pontos nos gráficos determinou os coeficientes angulares, encontrando os valores de $-(5,94 \pm 1,14) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $-(3,48 \pm 1,24) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

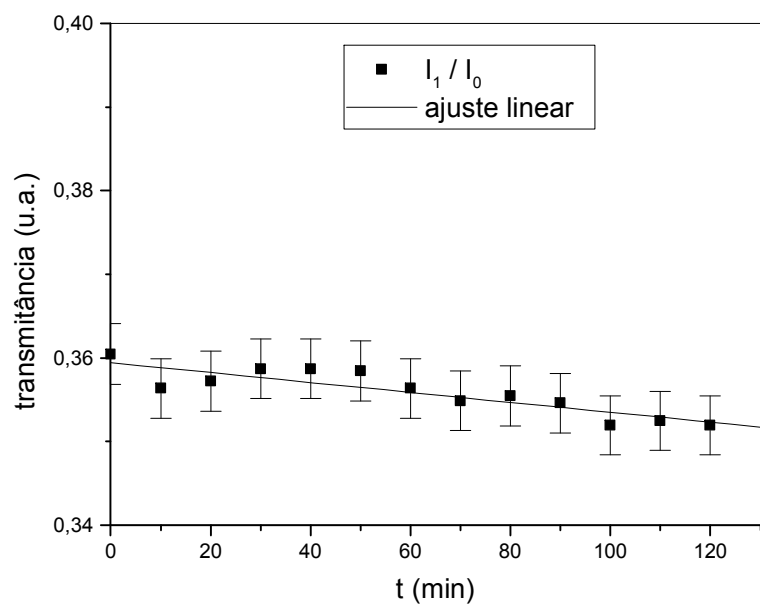


Fig. 4.18 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ vs. o tempo de exposição.

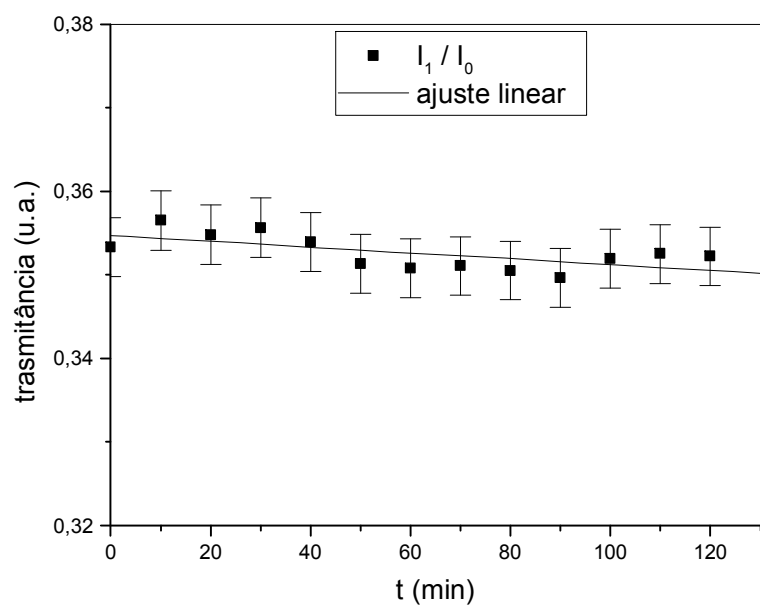


Fig. 4.19 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ vs. o tempo de exposição.

4.2.2.5 Fonte de partícula α

As figuras 4.20 e 4.21 apresentam a cinética de escurecimento durante irradiação com a fonte de partícula α (5 MeV) no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, respectivamente. O ajuste linear dos pontos nos gráficos determinou os coeficientes angulares, encontrando os valores de $-(1,39 \pm 1,00) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $-(4,19 \pm 0,77) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

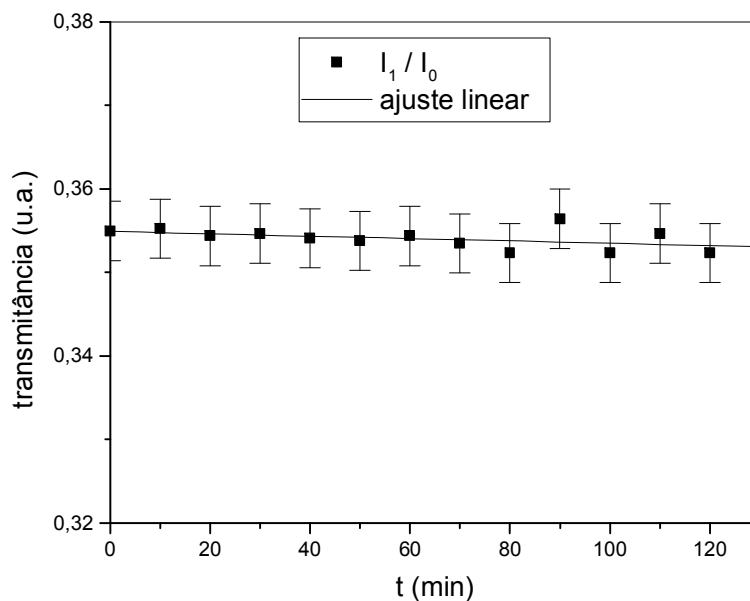


Fig. 4.20 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ vs. o tempo de exposição à fonte de partícula α .

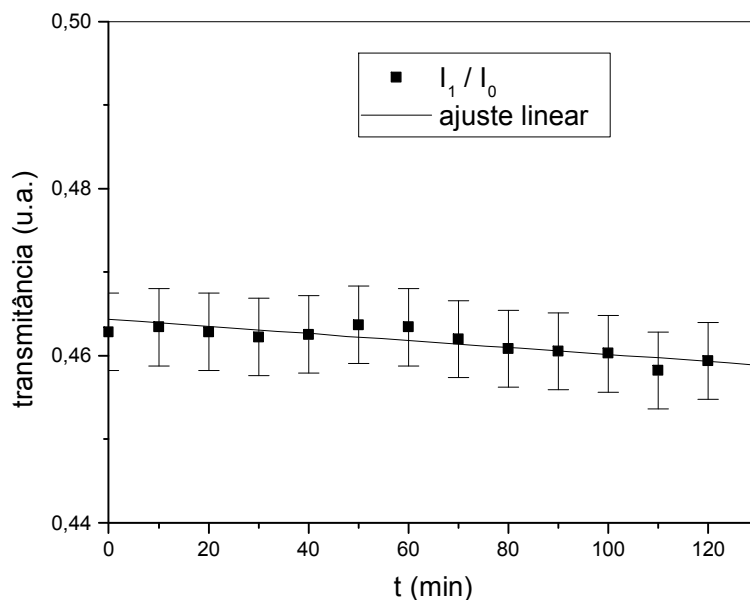


Fig. 4.21 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ vs. o tempo de exposição à fonte de partícula α .

4.2.2.6 Fonte de partícula β

As figuras 4.22 e 4.23 apresentam a cinética de escurecimento durante irradiação com a fonte de partícula β (3,5 MeV) no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, respectivamente. O ajuste linear dos pontos nos gráficos determinou os coeficientes angulares, encontrando os valores de $-(3,41 \pm 0,87) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $-(1,28 \pm 0,54) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

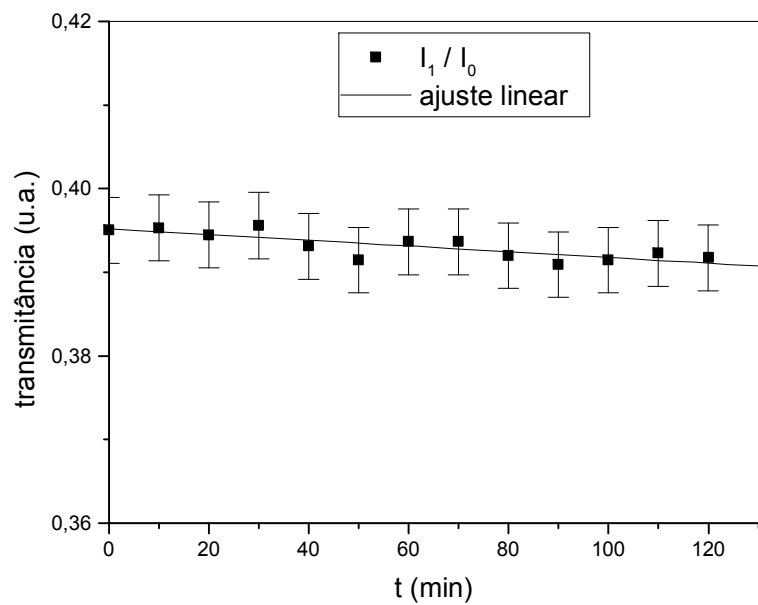


Fig. 4.22 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ vs. o tempo de exposição à fonte de partícula β .

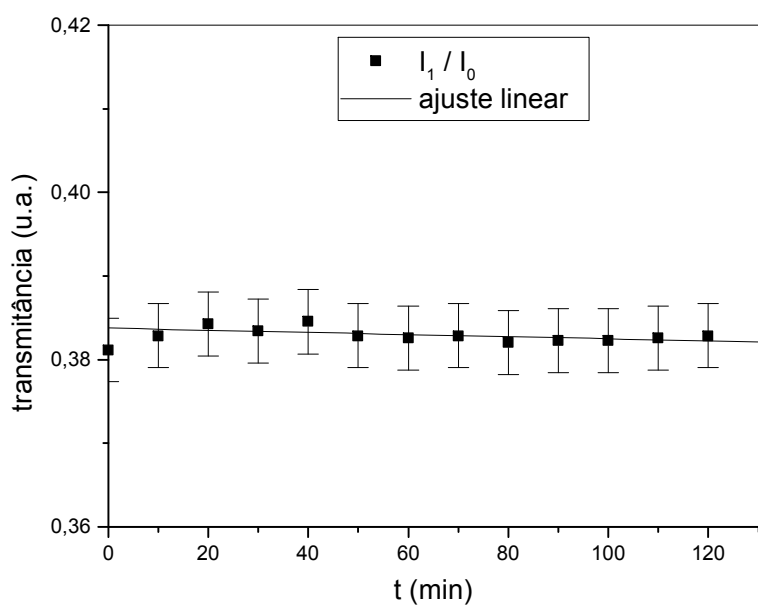


Fig. 4.23 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ vs. o tempo de exposição à fonte de partícula β .

4.2.2.7 Fonte de radiação γ

As figuras 4.24 e 4.25 apresentam a cinética de escurecimento durante irradiação com a fonte de radiação γ (0,66 MeV) no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, respectivamente. O ajuste linear dos pontos nos gráficos determinou os coeficientes angulares, encontrando os valores de $-(3,19 \pm 2,09) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $-(3,87 \pm 2,20) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

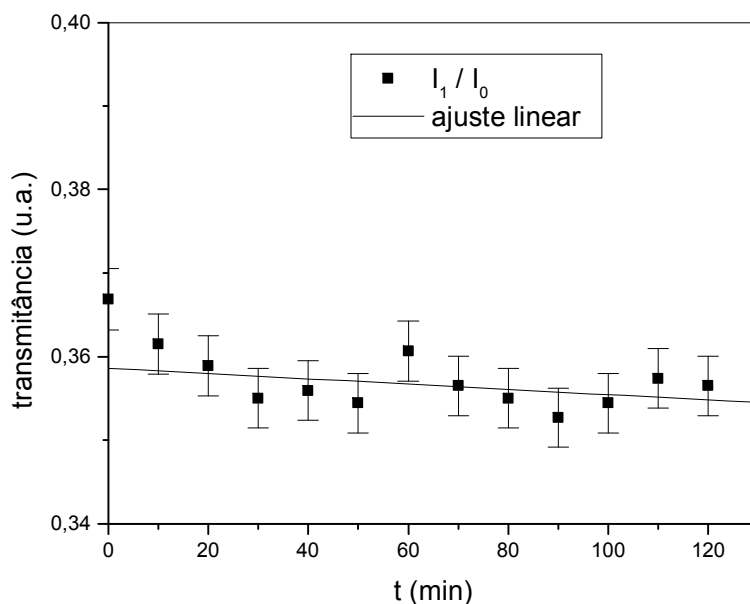


Fig. 4.24 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ vs. o tempo de exposição à fonte de radiação γ .

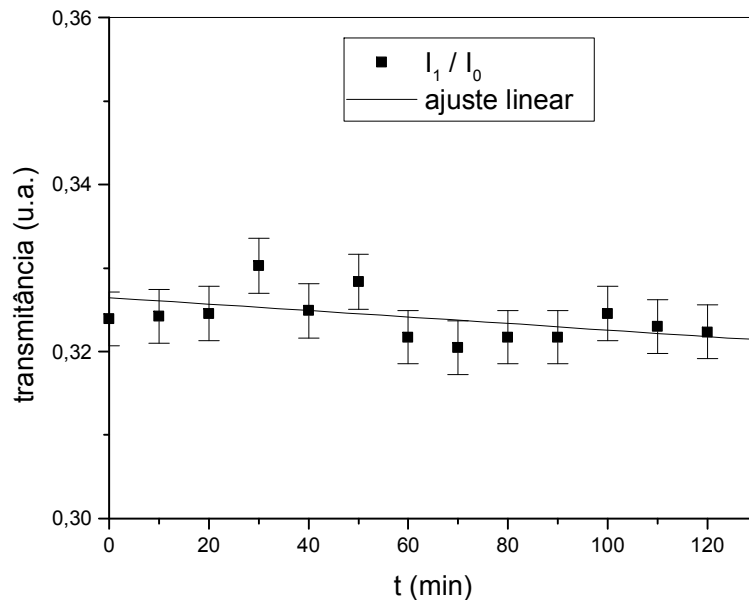


Fig. 4.25 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ vs. o tempo de exposição à fonte de radiação γ .

4.2.2.8 Fonte de raios – X

As figuras 4.26 e 4.27 apresentam a cinética de escurecimento durante irradiação com a fonte de raios – X (Tb, com $K\alpha = 44,23 \text{ keV}$ e $K\beta = 50,65 \text{ keV}$) no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, respectivamente. O ajuste linear dos pontos nos gráficos determinou os coeficientes angulares, encontrando os valores de $(0,31 \pm 0,54) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $-(5,77 \pm 0,65) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

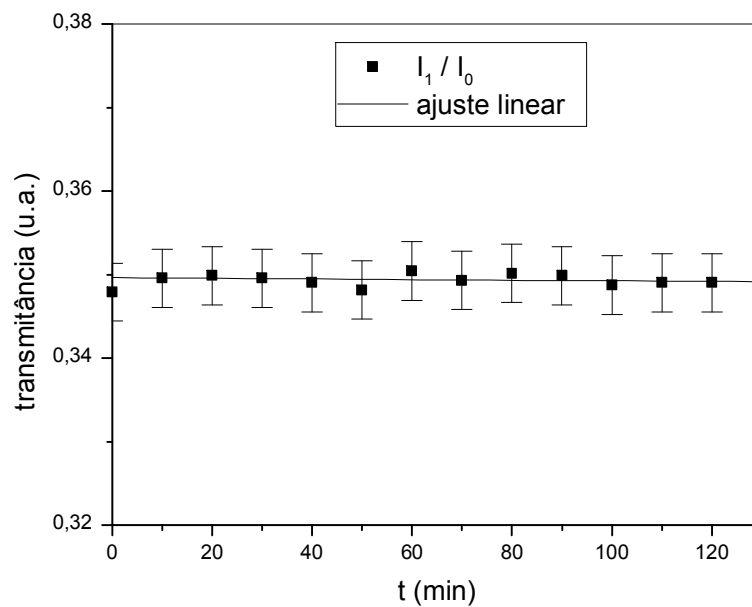


Fig. 4.26 Medida de transmitância no filme fino Ge₃₀Se₇₀ vs. o tempo de exposição à fonte de raios – X.

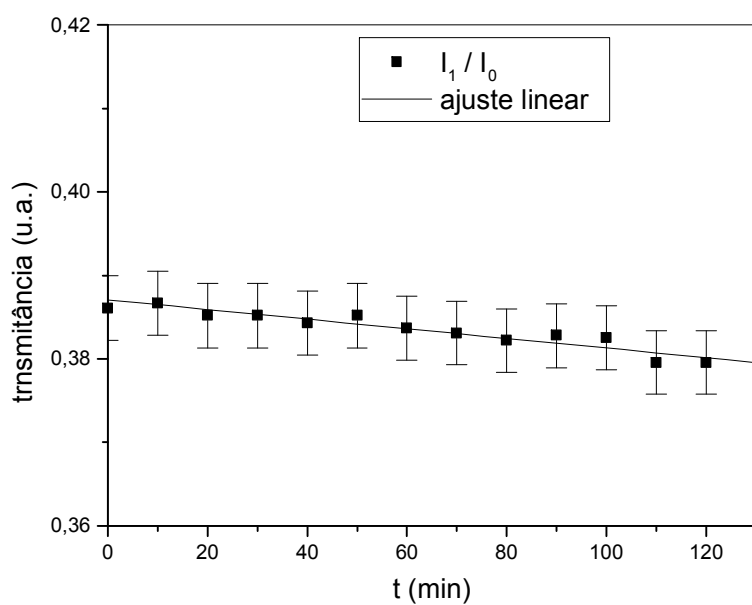


Fig. 4.27 Medida de transmitância no filme fino Ga₄₀Se₆₀ vs. o tempo de exposição à fonte de raios – X.

4.2.2.9 Fonte de radiação VIS

As figuras 4.28 e 4.29 apresentam a cinética de escurecimento durante irradiação com a fonte de radiação VIS (2,2 eV) no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, respectivamente. O ajuste linear dos pontos nos gráficos determinou os coeficientes angulares, encontrando os valores de $-(39,01 \pm 4,22) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e $-(19,01 \pm 3,00) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

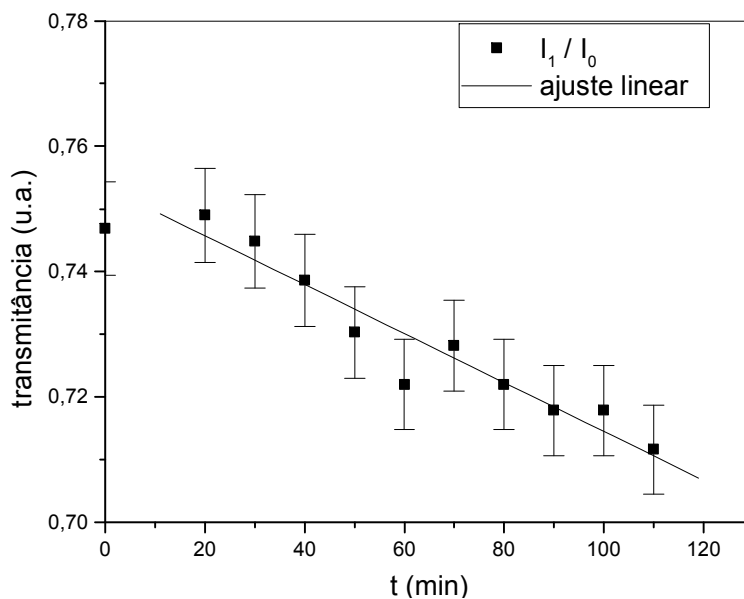


Fig. 4.28 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ vs. o tempo de exposição à fonte de radiação VIS.

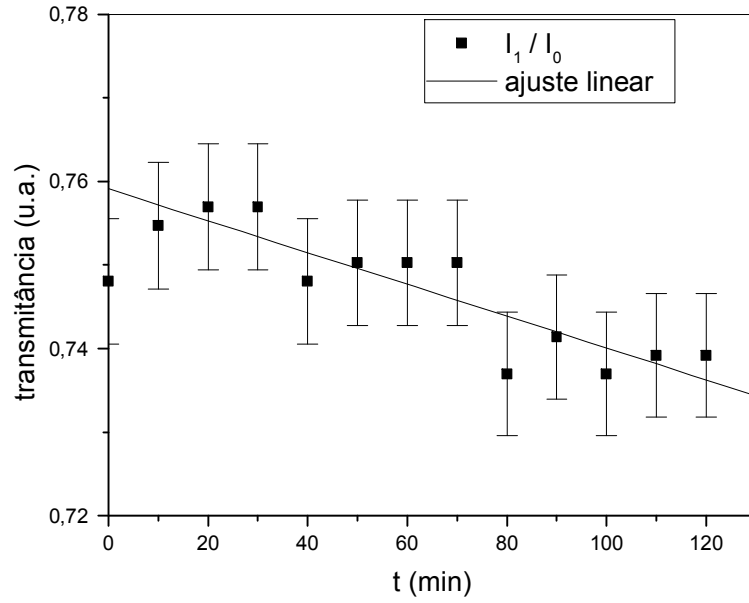


Fig. 4.29 Medida de transmitância no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ vs. o tempo de exposição à fonte de radiação VIS.

Para a obtenção das barras de erros (incertezas) nos gráficos apresentados nesse capítulo, foi utilizada a seguinte equação [Piacentini, 2005]:

$$(\Delta I_1 / I_0)^2 = (\Delta I_1 / I_1)^2 + (\Delta I_0 / I_0)^2. \quad (4.4)$$

As tabelas 4.2 e 4.3 mostram os seguintes parâmetros para os ajustes lineares dos gráficos apresentados, onde b é o coeficiente angular das retas ajustadas e dp o desvio padrão dos ajustes.

As espessuras (L) dos filmes finos foram estimadas por comparação às medidas de Boev [Boev *et al*, 1996], que mediu o coeficiente de absorção para a luz VIS nos mesmos filmes finos de nosso interesse. Foi utilizada para esse fim a lei de Lambert – Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha L}, \quad (4.5)$$

onde as espessuras dos filmes finos foram estimadas em $(0,47 \pm 0,01) \mu\text{m}$.

| Fontes de irradiação | Energia | b (min^{-1}) | dp |
|----------------------|----------|------------------------------------|------|
| * | 1,9 eV | $-(0,53 \pm 2,04) \times 10^{-5}$ | 0,37 |
| laser de diodo | 1,9 eV | $-(5,94 \pm 1,14) \times 10^{-5}$ | 0,38 |
| partícula α | 5 MeV | $-(1,39 \pm 1,00) \times 10^{-5}$ | 0,34 |
| partícula β | 3,5 MeV | $-(3,41 \pm 0,87) \times 10^{-5}$ | 0,26 |
| radiação γ | 0,66 MeV | $-(3,16 \pm 2,09) \times 10^{-5}$ | 0,70 |
| raios – X | 50 keV | $-(0,37 \pm 0,54) \times 10^{-5}$ | 0,19 |
| radiação VIS | 2,2 eV | $-(39,01 \pm 4,20) \times 10^{-5}$ | 0,52 |

* lâmina de vidro

Tabela 4.2: Parâmetros do ajuste linear para o filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$.

| Fontes de irradiação | Energia | b (min^{-1}) | dp |
|----------------------|----------|------------------------------------|------|
| * | 1,9 eV | $-(0,53 \pm 2,04) \times 10^{-5}$ | 0,37 |
| laser de diodo | 1,9 eV | $-(3,48 \pm 1,24) \times 10^{-5}$ | 0,47 |
| partícula α | 5 MeV | $-(4,19 \pm 0,77) \times 10^{-5}$ | 0,20 |
| partícula β | 3,5 MeV | $-(1,28 \pm 0,54) \times 10^{-5}$ | 0,17 |
| radiação γ | 0,66 MeV | $-(3,87 \pm 2,20) \times 10^{-5}$ | 0,81 |
| raios – X | 50 keV | $-(5,77 \pm 0,65) \times 10^{-5}$ | 0,20 |
| radiação VIS | 2,2 eV | $-(19,01 \pm 3,00) \times 10^{-5}$ | 0,48 |

* lâmina de vidro

Tabela 4.3: Parâmetros do ajuste linear para o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

Capítulo 5

5 Conclusões

Com base nos experimentos aqui desenvolvidos e nos resultados obtidos neste trabalho, foi possível chegar às conclusões abaixo:

- Preparamos a liga $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ por moagem mecânica, que posteriormente foram depositadas sobre substrato de vidro na forma de filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e de filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ com espessuras da ordem de $(0,47 \pm 0,01) \mu\text{m}$.
- Após sinterização, as ligas foram analisadas por DRX e DSC, confirmado a coexistência de fases amorfas, cristalinas e de óxidos dos materiais que compõem a liga.
- O filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foram irradiados com luz síncrotron provenientes da linha de luz TGM (VIS e VIS + UV) do anel de estocagem do LNLS.
- As regiões do filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ irradiados por luz síncrotron (dentro da mancha) foram analisadas por EDS e Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR e comparadas com as regiões não irradiadas (fora da mancha) do mesmo filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, para identificação de alterações composicionais induzidas pela irradiação.
- Foi construído um aparato experimental (MTR) que permite a medida da transmitância e da refletância por uma sonda de laser de diodo. Especial atenção foi dada com relação à estabilização térmica do MTR.
- O filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e o filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foram irradiados com partícula α , partícula β , radiação γ , raios - X e radiação VIS via MTR.

- Os filmes finos irradiados com luz síncrotron mostraram diferentes comportamentos na transmitância TGM com o tempo de exposição. Nas primeiras horas de exposição, há um aumento da transmissão, descrito por um comportamento funcional de potencia. Nas horas seguintes, há uma diminuição da transmissão, descrita por um decaimento exponencial de primeira ordem, que pode ser atribuída a um contínuo processo de transição de uma fase metaestável para uma fase estável.
- A análise por EDS no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ irradiado com luz síncrotron revelou que a composição no interior da região irradiada ficou alterada para 20:80, indicando uma migração do Ge gerando uma liga de maior estabilidade em relação à proporção original de 30:70.
- A análise por Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ irradiado com luz síncrotron revelou a ocorrência do deslocamento da borda de absorção para menores energias, correspondendo a $\Delta E_g = (0,05 \pm 0,02)$ eV (magnitude do fotoescurecimento).
- A análise da transmitância no filme fino $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ e no filme fino $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ irradiados no MTR apresentaram coeficientes angulares negativos (diminuição da transmissão) referente ao ajuste linear aos pontos nos gráficos de transmitância vs. tempo de exposição, sendo que o efeito foi mais acentuado para a radiação VIS.

Como sugestões para trabalhos futuros, listamos:

- Melhorias no MTR, como otimizar a estabilização em temperatura com a construção de uma nova versão com uma massa térmica menor, permitindo um menor tempo na estabilização da temperatura de operação do laser de diodo e dos fotodiodos.
- Construir um sistema de dissipação de calor na peça que acopla a fonte de radiação UV ao MTR, evitando o superaquecimento e a subsequente queima da fonte de radiação UV, o que impossibilitou a sua utilização nesta dissertação.
- Irradiar os filmes finos via MTR com partícula α e partícula β em vácuo, a fim de realçar o efeito dessas partículas nos mesmos.
- Promover o *annealing* térmico próximo à temperatura de transição vítrea nos filmes finos, a fim de se observar mudanças reversíveis.
- Produzir a liga $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ e a liga $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ noutras estequiometrias, bem como a produção de ligas de calcogenetos (S, Se e Te) em combinação com outros elementos da tabela periódica, para em seguidas evaporá-las e estudá-las seguindo os procedimentos desta dissertação.
- Aplicar as técnicas experimentais em todas as ligas, na forma de pós e de filmes finos, utilizadas nesta dissertação, e em ligas calcogênicas produzidas noutras estequiometrias e em combinação com outros elementos da tabela periódica, a fim de termos um melhor entendimento da cinética dos efeitos fotoinduzidos em filmes finos calcogênicos sob irradiação.

Apêndice A

Cinética de efeitos fotoinduzidos

A escala de tempo sobre o qual o fenômeno de fotoescurecimento ocorre pode durar por quase uma hora. Isto é enormemente maior do que a escala de tempo acessível para uma simulação de dinâmica molecular e isto é uma limitação fundamental de tais simulações. A cinética é muito importante para aplicações tecnológicas usando efeitos fotoinduzidos. Um estudo regular desses experimentos *in-situ* são necessários.

A.1 Modelos para fotoescurecimento em calcogenetos

A despeito da natureza especulativa destes modelos fenomenológicos, eles contêm introspecções valiosas em possíveis processos que acontecem durante a excitação. No entanto, na maioria dos modelos faltam detalhes suficientes sobre as mudanças estruturais acontecidas.

Os modelos podem ser classificados como:

1. Quebra/formação de ligação
2. Distorção estrutural mas não quebra de ligação

A.1.1 Modelos envolvendo quebra/formação de ligação

Street: Street apresentou duas descrições que são visões alternativas do mesmo fenômeno. Ele explicou o fotoescurecimento indicando que o aumento na absorção é devido à excitação de *self-trapped excitons* (STE). O processo de

excitação consiste da quebra de ligações e a reformação delas pela formação de pares de defeitos carregados [Street, 1977].

Elliott: Este modelo envolve a quebra de ligação intermolecular e intramolecular [Elliott, 1986].

Kolobov: Kolobov ofereceu três modelos, todos eles envolvendo quebra de ligação fotoinduzida e formação de ligação.

- Modelo 1: Excitação de átomos nas quais deram forma a ligações intercamadas alongadas dando origem a fotoescurecimento, visto que menos energia é necessária para excitá-los. Este modelo não pode explicar a fotoexpansão [Kolobov *et al.*, 1981].
- Modelo 2: Este modelo contém regiões que contêm ligações GeGe, interrompendo as ligações GeSe, que são tensionadas. Elas podem ser revertidas sob excitação. As ligações homopolares agem como núcleos para as mudanças que envolvem átomos calcogênios [Kolobov, 1993].
- Modelo 3: Este é um mecanismo de escala nanométrica. O fotoescurecimento é causado pela reorientação de orbitais de pares isolados. Por exemplo, em a-Se, a fotoexcitação de um par isolado de elétrons, leva a formação de uma ligação intercamada, cada uma com um único par isolado de elétrons ou com dois pares isolados de elétrons excitados de cadeias adjacentes. Após a excitação, uma nova ligação pode ser quebrada. A configuração final pode ter diferentes ângulos diedrais e aumentar as interações de pares isolados, dando origem a fotoescurecimento [Kolobov *et al.*, 1998].

A.1.2 Modelos envolvendo distorção estrutural mas não quebra de ligação

Tanaka: Este é um modelo de configuração de coordenada (a energia eletrônica é dada como uma função de coordenada configuracional, por exemplo, a distância entre dois átomos). Defeitos localizados são uma característica. O estado fundamental é um poço assimétrico duplo e um estado excitado é um poço simples. A deformação da ligação da rede flexível é considerada como sendo a origem do fotoescurecimento [Tanaka, 1980].

Grigorovici: Este modelo é para filmes finos de $a\text{-As}_x\text{Se}$, com $x < 4$. Baseado no processo de fotopolimerização [Grigorovici e Vanucu, 1981].

Popescu: Este é baseado em modelos estruturais que contem ambas camadas desordenadas e moléculas isoladas. As mudanças estruturais ocorrem nas esferas de coordenação 2nd e 3rd [Popescu, 1987].

Malinovsky: Este modelo explica as mudanças fotoinduzidas como um efeito fototérmico [Malinovsky e Zhdanov, 1982].

Lee, Paesler e Sayers: Este modelo contem distorção estrutural local, tal como rotação de pirâmides de AsS_3 [Lee *et al.*, 1989].

Fritzsche: Este modelo tenta dar uma descrição unificada de todos os diferentes efeitos. Em vez de uma pequena proporção de sítios de defeitos que são ativos em efeitos fotoinduzidos, neste modelo as mudanças estruturais locais ocorrem em todos os sítios atômicos [Fritzsche, 1993].

Shimakawa: Este modelo discute o problema que as excitações não são átomo seletivas. Mudanças estruturais são devido a interações de camadas carregadas, dando origem a fotoescurecimento e fotoexpansão [Shimakawa *et al.*, 1998].

A.1.3 Modelos para anisotropia fotoinduzida

Os modelos podem ser classificados em dois tipos que envolvem:

1. Orientação fotoinduzida de ligações, defeitos.
2. Orientação fotoinduzida de cluster como camadas em mesoescala.

A.1.3.1 Modelos do tipo 1

Tikhomirov e Elliott [Tikhomirov e Elliott, 1994] e Kolobov [Kolobov *et al.*, 1997].

A.1.3.2 Modelos do tipo 2

Tanaka [Tanaka *et al.*, 1996] e Hajto [Hajto *et al.*, 1982].

A.1.4 Outros modelos

Grigorovici [Grigorovici e Vanucu, 1981]; Popescu [Popescu, 1987]; Lee, Paesler e Sayers [Lee *et al.*, 1990]; Fritzsche [Fritzsche, 1993]; Tikhomirov [Tikhomirov *et al.*, 1997]; defeito quasimolecular [Dembovsky, 2000]; Lyubin e Klebanov [Lyubin e Klebanov, 1999]; Arkhipov [Arkhipov *et al.*, 1999] e Fritzsche [Fritzsche, 1998].

REFERÊNCIAS

Anderson, P. W. *Model for the electronic structure of amorphous semiconductors*. Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 953.

Anderson, P. W. *Through the glass lightly*. Science 267 (1995) 1615.

Andriesh, A. M. *Chalcogenide glasses in optoelectronics semiconductors*. Semiconductors 32 (1998) 867.

Arkhipov, V. I.; Emelianova, E. V.; Hertogen, P.; Adrianssens, G. J. *An electronic model of photoinduced optical anisotropy in chalcogenide glasses*. Phil. Mag. Lett. 79 (1999) 463.

AVANÇADO disco de vidro, Revista Pesquisa Fapesp, São Paulo, ed. 86, p. 25, abr. 2003.

Boev, V.; Sleenckx, E.; Mitkova, M.; Markovsky, P.; Nagels, P.; Zlatanova, K.; *Holographic investigations of photoinduced changes in PECVD Ge---Se thin films*. Vacuum 47 (1996) 1143.

Bradley, C. C.; Chen, J.; Hulet, R. G.; *Instrumentation for the stable operation of laser diodes*. Rev. Sci. Instrum. 61 (1991) 2097.

Brandes, R. G.; Laming F. P.; Pearson, A. D. *Optically formed dielectric gratings in thick films of arsenic-sulfur glass*. Appl. Optics 9 (1970) 1712.

Cavasso, R. L. Desenvolvimento de Fontes Laser, Espectroscopia de Alta Resolução e Resfriamento Magneto-óptico de Átomos de Cálcio. Tese de Doutorado, UNICAMP, 2002.

Chopra, K. L. *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).

Dembovsky, S. A. *Resonance phenomena and defects in amorphous selenium*. J. Non-Cryst. Solids 226 (2000) 211.

Elliott, S. R. *A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses*. J. Non-Cryst. Solids 81 (1986) 71.

Faraday, M. *Experimental relations of gold (and other metals) to light*. Phil. Trans. R. Soc. London 147 (1857) 145.

Fritzsche, H. *The origin of photoinduced optical anisotropy's in chalcogenide glasses*. J. Non-Cryst. Solids 164 (1993) 1169.

Fritzsche, H. *Toward understanding the photoinduced changes in chalcogenide glasses*. Semiconductors 32 (1998) 850.

Frumar, M.; Polak, Z.; Vlcek, M.; Cernosek, Z. *Photoinduced changes of the reactivity of amorphous chalcogenide layers*. J. Non-Cryst. Solids 221 (1997) 27.

Grigorovici, R.; Vanucu, A. *Structural modeling of reversible photodarkening in a-As_xSe*. J. Phys. Coll. 42 (1981) 391.

Hayashi, K.; Kato, D.; Shimakawa, K. *Photoinduced effects in amorphous chalcogenide films by vacuum ultra-violet light*. J. Non-Cryst. Solids 198 (1996) 696.

Hisakuni, H.; Tanaka, K. *Giant photoexpansion in As₂S₃ glass*. Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2925.

Hohl, D.; Jones, R. O. *First-principles molecular-dynamics simulations of liquid and amorphous selenium*. Phys. Rev. B 43 (1991) 3856.

Jedelsky, J.; Frumar, M.; Polak, Z.; Cernosek, Z. *Thermally and photoinduced changes of structure and optical properties of As-Ga-S amorphous films and glasses*. Thin Solid Films 343 (1999) 488.

Kastner, M.; Adler, D.; Fritzsche, H. *Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors*. Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1504.

Klinger, M. I.; Taraskin, S. N. *Theory of electron two-band self-trapping in atomic soft configurations*. Phys. Rev. B 52 (1995) 2557.

Kolobov, A. V. *Photo-induced atomic processes in vitreous chalcogenides*. J. Non-Cryst. Solids 164 (1993) 1159.

Kolobov, A. V.; Bershtein, V. A.; Elliott, S. R. *Athermal photoamorphization of As₅₀Se₅₀ films*. J. Non-Cryst. Solids 150 (1992) 116.

Kolobov, A. V.; Kolomiets, B. T.; Konstantinov, O. V.; Lyubin, V. M. *A model of photostructural changes in chalcogenide vitreous semiconductors*. J. Non-Cryst. Solids 45 (1981) 335.

Kolobov, A. V.; Lyubin, V.; Yasuda, T.; Tanaka, K. *Photoinduced anisotropy conversion of bonding and lone-pair electrons in As₂S₃*. Phys. Rev. B 55 (1997) 23.

Kolobov, A. V.; Oyanagi, H.; Roy, A.; Tanaka, K. *A nonometer scale mechanism for the reversible photostructural changes in amorphous chalcogenides*. J. Non-Cryst. Solids 234 (1998) 80.

Lee, J. M.; Paesler, M. A.; Sayers, D. E.; Fontaine, A. *An EXAFS study of composition trends and photo-induced structural-changes in amorphous As_xS_{1-x} thin-films*. J. Non-Cryst. Solids 123 (1990) 295.

Lee, J. M.; Pfeiffer, G.; Paesler, M. A. *Photon intensity-dependent darkening kinetics in optical and structural anisotropy in a-As₂S₃ – a study of X-ray absorption-spectroscopy*. J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) 52.

Lima, J. C.; Cella, N.; Miranda, L. C. M. *Photoacoustic characterization of chalcogenide glasses: Thermal diffusivity of Ge_xTe_{1-x}*. Phys. Rev. B 46 (1992) 186.

Liu, J. Z.; Taylor, P. C. *Absence of photodarkening in glassy As₂Se₃ alloyed with copper*. Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1938.

Lyubin, V. M.; Klebanov, M. *Photo-induced anisotropy in chalcogenide glassy semiconductors*. Rom. Rep. Phys. 51 (1999) 225.

Mahan, G. D. *Many Particle Physics*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 3rd ed. (2000).

Malinovsky, V. K.; Zhdanov, V. G. *Local heating and photostructure transformations in chalcogenide vitreous semiconductors*. J. Non-Cryst. Solids 51 (1982) 31.

Mort, J.; Pai, D. M. *Photoconductivity and Related Phenomena*, Elsevier, Amsterdam (1976).

Mott, N. F. *Conduction in non-crystalline materials*. Philos. Mag. 19 (1969) 835.

Nahrwold, R. Ann. Phys. 31 (1887) 467.

Nagels, P.; Tichy, L.; Sleenckx, E.; Callaerts, R. *Photodarkening induced at low temperatures in amorphous Ge_xSe_{100-x} films*. J. Non-Cryst. Solids 227 (1998) 705.

Piacentini, J. J.; Grandi, B. C. S.; Hofmann, N. P.; Lima, F. R. R.; Zimmermann, E. *Introdução ao laboratório de Física*. Ed. UFSC, 2005.

- Pimenta, A. F. Fabricação e Caracterização das Ligas $\text{Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ e $\text{Co}_{20}\text{Zn}_{80}$ por *Mechanical Alloying*. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1994.
- Poborchii, V. V.; Kolobov, A. V.; Tanaka, A. *Photomelting of selenium at low temperature*. App. Phys. Lett. 74 (1999) 215.
- Popescu, M. A. *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (2000).
- Popescu, M. *Computer-assisted modeling of photostructural transformations in amorphous As_2Se_3* . J. Non-Cryst. Solids 90 (1987) 533.
- Schroeder, J.; Weimin, W.; Apkarian, J. L.; Lee, M.; Hwa, L.; Moynihan, C. T. *Raman scattering and Boson peaks in glasses: temperature and pressure effects*. J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 88.
- Shimakawa, K.; Hattori, K.; Elliott, S. R. *Photoinduced changes of ac transport in amorphous As_2S_3* . Phys. Rev. Lett. 36 (1987) 7741.
- Shimakawa, K.; Yoshida, N.; Ganjoo, A.; Kuzusawa, Y. *A model for the photostructural changes in amorphous chalcogenides*. Phil. Mag. Lett. 77 (1998) 153.
- Shpotyuk, O. I. *On the microstructural origin of reversible photoinduced transformations in amorphous As_2Se_3* . Opto-Electron. Rev. 11 (2003) 19.
- Street, R. A. *Luminescence in amorphous semiconductors*. Advances in Phys. 25 (1976) 397.
- Street, R. A. *Non-radioactive recombination in chalcogenide glasses*. Sol. Stat. Comm. 24 (1977) 363.

Street, R. A.; Mott, N. F. *States in the gap in glassy semiconductors*. Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1293.

Tanaka, K. *Photo-induced dynamical changes in amorphous As_2S_3* . Sol. Stat. Comm. 34 (1980) 201.

Tanaka, K. *Photoexpansion in As_2S_3 glass*. Phys. Rev. B 57 (1998) 5163.

Tanaka, K.; Ishida, K.; Yoshida, N. *Mechanism of photoinduced anisotropy*. Phys. Rev. B 54 (1996) 9190.

Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium* A. Phys. Status Solidi 15 (1966) 627.

Tichy, L.; Ticha, H.; Nagels, P.; Callaerts, R. *Photoinduced optical changes in amorphous Se and Ge-Se films*. J. Non-Cryst. Solids 240 (1998) 177.

Tikhomirov, V. K.; Elliott, S. R. *Metaestable optical anisotropy in chalcogenide glasses induced by unpolarized light*. Phys. Rev. B 49 (1994) 17476.

Tikhomirov, V. K.; Adriaenssens, V. K.; Elliott, S. R. *Temperature dependence of photoinduced anisotropy in chalcogenide glasses: activation energies and their interpretation*. Phys. Rev. B 55 (1997) 660.

Treacy, D. J.; Strom, U.; Klein, P. B.; Taylor, P. C.; Martin, T. P. *Photostructural effects in glassy As_2Se_3 and As_2S_3* . Non-Cryst. Solids 35 (1980) 1035.

Vanderbilt, D.; Joannopoulos, J. D. *Theory of defect states in glassy As_2Se_3* . Phys. Rev. B 23 (1981) 2596.

Vlcek, M.; Frumar, M.; Kubovy, M.; Nevsimalova, V. *The influence of the composition of the layers and of the inorganic solvents on photoinduced dissolution of As-S amorphous thin films*. J. Non-Cryst. Solids 137 (1991) 1035.

Wagendristel, A.; Wang, Y. *An introduction to physics and technology of thin films*, World Scientific (1994).

Watanabe, Y.; Kawazoe, H.; Yamane, M. *Imperfections in amorphous chalcogenides*. Phys. Rev. B 38 (1988) 5677.